УДК 543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДИСКОТИЧЕСКИМИ ЖИДКИМИ КРИСТАЛЛАМИ¹

© 2006 Л.А. Онучак, А.А. Колесова, С.Ю. Кудряшов², О.Б. Акопова³

В работе приведено сопоставление сорбционных свойств двух адсорбентов на основе графитированной термической сажи, модифицированной мономолекулярным слоем дискотических жидких кристаллов — производных трифенилена. Показано влияние химической природы периферийных радикалов дискогенов, а также плотности упаковки молекул модификатора в монослое на величины констант Генри адсорбции и термодинамических характеристик адсорбции предельных и ароматических углеводородов.

Известно, что графитированная термическая сажа (ГТС) представляет собой неполярный адсорбент с плоской химически однородной поверхностью, образованной базисными гранями графита. При использовании в качестве адсорбента ГТС проявляет высокую чувствительность к геометрическому строению молекул адсорбата [1]. Модифицирование поверхности графитированной сажи мономолекулярными слоями высококипящих изотропных жидкостей или мезогенов позволяет не только изменять нужным образом химию поверхности адсорбента, но и расширять диапазон применения ГТС при сохранении высокой селективности. До настоящего времени в качестве мезогенных модификаторов были использованы жидкие кристаллы (ЖК) с каламитной (вытянутой) формой молекул [2–8]. Нами исследованы сорбционные и селективные свойства дискотического жидкого кристалла на основе трифенилена — модификатора поверхности углеродного адсорбента для газовой хроматографии [9].

Целью работы являлось газохроматографическое изучение адсорбции предельных и ароматических углеводородов на двух углеродных адсорбентах—ГТС, модифицированной монослоем дискотических молекул—производных трифенилена.

¹Представлена доктором химических наук профессором П.П. Пурыгиным.

²Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), Колесова Алиса Александровна (symuran2000@mail.ru), Кудряшов Станислав Юрьевич (kstasu@mail.ru), кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г.Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

³Акопова Ольга Борисовна (akopov@dsn.ru), проблемная лаборатория жидких кристаллов Ивановского государственного университета, 153025, Россия, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39.

1. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны ГТС марки ЕСІ МТ №990 ($S = 8,78 \text{ м}^2/\Gamma$) и дискотические жидкие кристаллы — 2, 3, 6, 7, 10, 11-гексациклогексанбензоат трифенилена (ГЦГБТ) и 2, 3, 6, 7, 10, 11-гекса(4-*н*-октилоксибензоилокси)трифенилен (ГООБТ)⁴. Структурные формулы исследованных в работе дискотических ЖК представлены на рис. 1.



Рис. 1. Структурная формула дискотических ЖК-модификаторов поверхности ГТС: 2,3,6,7,10,11-гексациклогексанбензоат трифенилена, ГЦГБТ (а) и 2,3,6,7,10,11-гекса(4-*н*-октилоксибензоилокси)трифенилен, ГООБТ (б)

Эти высокотемпературные дискотическим мезогены образуют в объемной фазе колончатую (ГООБТ) и дисконематическую (ГЦГБТ, ГООБТ) мезофазы, табл. 1.

Таблица 1

Молекулярная масса, максимальная площадь проекции молекулы (Å²) и температуры фазовых переходов (°C) дискотических ЖК

N⁰	M_r	<i>s</i> ₁	$t_{C-Col_{rd}}$	t_{C-N_D}	$t_{Col_{rd}-N_D}$	t_{N_D-I}
ГЦГБТ	1432	351		288	—	340
ГООБТ	1716	562	150	_	165	242

Перед нанесением дискотических ГЦГБТ и ГООБТ графитированную термическую сажу ЕСІ МТ №900 отмывали в аппарате Сокслетта последовательно хлороформом (в течение 48 часов) и смесью изопропанол — бензол 1:1 (в течение 36 часов), после чего сушили на воздухе. Количество жидкокристаллического модификатора, необходимое для полного покрытия поверхности сажи, определяли на основании рассчитанного (*HyperChem Pro, v. 6.0*) значения максимальной площади проекции молекулы (площади посадочной площадки) s_1 молекулы ЖК. Величина s_1 представляет собой проекцию горизонтально расположенной молекулы дискогена на плоскую поверхность подложки (после оптимизации геометрии молекулы). ЖК наносили на поверхность сажи из раствора в хлороформе; для компенсации возможных в ходе приготовления адсорбента потерь модификатор брали с 20%-ным избытком. Газохроматографический эксперимент проводили с использованием стеклянной насадочной колонки (0,75 × 0,002м) в широком диапазоне температур (75–250 °C). На основании экспериментальных данных и величины *S*

⁴Графитированная термическая сажа марки ЕСІ МТ №990 была предоставлена канд. хим. наук, доц. СамГТУ С.Н. Яшкиным; дискотические жидкие кристаллы синтезированы в Проблемной лаборатории жидких кристаллов Ивановского государственного университета канд. хим. наук, в.н.с. О.Б. Акоповой Авторы благодарят С.Н. Яшкина и О.Б. Акопову за предоставленные для исследования образцы.

адсорбента-носителя рассчитывали константу Генри адсорбции $K_{1,C,M}$ на модифицированном адсорбенте по известной методике [1]. Термодинамические характеристики адсорбции (TXA) определяли на основании известного соотношения [10, 11]:

$$K_{1,C,M} = \frac{B}{T} + A = \frac{\overline{q}_{dif,1,M}}{RT} + \frac{\Delta S_{1,C,M}^{S^0}}{R} + 1,$$
(1)

где $\bar{q}_{dif,1,M}$ — дифференциальная молярная теплота адсорбции; $\Delta \bar{S}_{1,C,M}^{S^0}$ — изменение энтропии при адсорбции на модифицированном адсорбенте.

Термодинамические характеристики адсорбции, полученные на модифицированной термической саже ECI MT №990, сопоставляли с аналогичными величинами для ГТС марки Sterling [1]. Представленные в табл. 2 и 3 величины констант Генри и ТХА без индекса "М" относятся к литературным данным для "чистой" (немодифицированной) сажи.

2. Обсуждение результатов

Исследования, проведенные методом сканирующей туннельной микроскопии [12, 13], показали, что если мономолекулярный слой дискотического ЖК на подложке из графита образован молекулами с достаточно длинными боковыми радикалами, то в зависимости от длины периферийной цепи можно ожидать разный тип их упорядочения. В частности, у производных трифенилена с 8-12 атомами углерода в боковой алкоксильной цепи каждые два боковых радикала ориентируются параллельно друг другу, а угол между соседними двойными цепями составляет примерно 120° (см. рис. 2). Есть основания полагать, что плотный монослой таких дискотических молекул на графитированной саже имеет двумерную трансляционную периодичность [13], причем трифениленовое ядро молекул модификатора неподвижно и ориентировано строго параллельно плоской поверхности подложки; ориентация попарно коррелированных боковых заместителей (радиально расходящиеся под углом 120°двойные цепи) способствует взаимопроникновению периферийных радикалов соседних молекул дискотика. Модель строения монослоя дискотических молекул, предполагающая двумерную трансляционную периодичность в расположении молекул модификатора, была использована в работе [9] при статистико-термодинамическом моделировании адсорбции на ГТС, модифицированной монослоем ГООБТ.

На рис. 3 показаны модели молекул ГЦГБТ и ГООБТ, построенные при помощи HyperChem Pro v. 6.0 (результат оптимизации геометрии методом MM+). Из рисунка видно, что свободные молекулы обоих модификаторов в вакууме имеют практически плоское строение. Очевидно, что на плоской поверхности графитированной сажи молекулы ГЦГБТ и ГООБТ будут также плоскими.

Образующаяся в результате комбинации молекул ГООБТ однородная по толщине структура плотного монослоя модификатора должна приводить к сильному экранированию поверхности углеродного адсорбента. Напротив, жесткая структура циклогексановых концевых групп и их взаимная ориентация (см. рис. 3, а) в меньшей степени способствуют взаимопроникновению коротких боковых цепей и образованию плотного монослоя. Наиболее вероятно, что в монослое циклогексановые фрагменты молекулы ГЦГБТ приподняты над поверхностью углеродной подложки, а сам монослой имеет более рыхлое, чем в случае ГООБТ, строение.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения констант Генри адсорбции



Рис. 2. Схематическое изображение элементарной ячейки плотного монослоя молекул гексакис-додецилокситрифенилена, адсорбированных на поверхности графита [13] по данным сканирующей туннельной микроскопии



Рис. 3. Модели молекул дискотических модификаторов, построенные с помощью HyperChem Pro v. 6.0: а $-\Gamma {\rm U}\Gamma {\rm ET},~6-\Gamma {\rm OOET}$

Таблица 2

тоовт и гцтвт при 100 °С							
№	Адсорбат	$K_{1,C}, \ \mathrm{cm}^3/\mathrm{m}^2$ [1]	$K_{1,C}, \ { m cm}^3/{ m m}^2 \ (\Gamma { m L} \Gamma { m E} { m T})$	$K_{1,C}, \ { m cm}^3/{ m m}^2 \ (\Gamma { m OOBT})$			
1	н-Гептан	$14,\!07$	0,75	0,32			
2	н-Октан	54,79	2,23	0,76			
3	н-Нонан	205,7	5,02	1,76			
4	н-Декан	815,8	$10,\!63$	4,06			
5	н-Ундекан	10921	8,131	4,211			
6	н-Додекан	40291	19,331	9,251			
7	н-Тридекан	—	$58,\!58$	_			
8	н-Тетрадекан	—	132,6	_			
9	н-Пентадекан	—	$316,\! 6$	_			
10	Циклогексан	$0,\!95$	0,23	0,16			
11	Бензол	$2,\!36$	$0,\!35$	0,24			
12	Толуол	$14,\!95$	1,01	$0,\!64$			
13	Этилбензол	$33,\!15$	2,09	1,23			
14	о-Ксилол	$97,\!50$	2,76	1,62			
15	м-Ксилол	93,20	2,45	1,43			
16	п-Ксилол	97,50	2,45	1,43			

Константы Генри адсорбции исследованных соединений на "чистой" ГТС марки Sterling и графитированной саже марки ЕСІ МТ №990, модифицированной монослоем дискотических жидких кристаллов

 $K_{1,C,M}$ углеводородов на графитированной саже ЕСІ МТ №990, модифицированной монослоями дискотических ЖК в сопоставлении с литературными данными для немодифицированной ГТС марки Sterling [1]. Известно, что величины $K_{1,C}$ для различных марок немодифицированных ГТС существенно различаются. Несмотря на это, из представленных данных можно сделать вывод о том, что модифицирование поверхности адсорбента приводит к значительному снижению констант Генри адсорбции, более сильно выраженному для модификатора ГООБТ. Очевидно, это соответствует сделанному выше предположению о более плотной упаковке молекул в монослое этого модификатора. Из данных табл. 2 видно, что для циклогексана и бензола степень снижения адсорбции при модифицировании ГТС меньше, чем для других углеводородов. Этот эффект наиболее выражен для модификатора ГЦГБТ. По-видимому, это связано с возможностью проникновения небольших и компактных молекул этих адсорбатов в пустоты ("дефекты") монослоя модификатора, а именно в пространство между приподнятыми над поверхностью сажи циклогексановыми фрагментами молекулы ГЦГБТ. Это, очевидно, приводит к локальному ослаблению эффекта экранирования поверхности ГТС жидкокристаллическим модификатором для небольших молекул адсорбатов. С ростом размера молекулы адсорбата степень снижения константы Генри адсорбции возрастает.

Определяемая из линейных температурных зависимостей теплота адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ позволяет получить важную информацию об энергии притяжения "адсорбат–адсорбент". Так как величины $\bar{q}_{dif,1}$ для разных типов немодифицированных графитированных саж и малополярных адсорбатов близки друг другу, то вполне допустимо оценивать степень экранирования поверхности адсорбента на основании разности $\Delta \bar{q}_{dif,1} = \bar{q}_{dif,1} - \bar{q}_{dif,1,M}$, где $\bar{q}_{dif,1}$ — литературные данные для теплот адсорбции исследованных углеводородов [1], табл. 3.

Таблица 3

Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на "чистой" ГТС марки Sterling и графитированной саже марки ЕСІ МТ №990, модифицированной монослоем дискотических жидких кристаллов ГООБТ и ГЦГБТ

		$\bar{q}_{dif,1},$	$\overline{q}_{dif,1,M},$	$\bar{q}_{dif,1,M},$	$-\Delta \overline{S}_{1,C}^{S^0},$	$-\Delta \overline{S}^{S^0}_{1,C,M},$	$-\Delta \overline{S}^{S^0}_{1,C,M},$
N⁰	Адсорбат	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	Дж/моль•К	Дж/моль·К	Дж/моль•К
		[1]	(ГЦГБТ)	$(\Gamma OO ET)$	[1]	(ГЦГБТ)	$(\Gamma OOET)$
1	<i>н</i> -Гептан	44	42	30	104	124	82
2	<i>н</i> -Октан	49	51	35	107	138	88
3	<i>н</i> -Нонан	55	49	39	113	127	91
4	<i>н</i> -Декан	60	47	40	114	114	89
5	<i>н</i> -Ундекан	66	47	44	118	107	92
6	н-Додекан	72	52	49	122	115	99
7	<i>н</i> -Тридекан	ļ	49	—	—	105	—
8	<i>н</i> -Тетрадекан	_	52	—	—	107	—
9	<i>н</i> -Пентадекан	ļ	56	—	—	112	—
10	Циклогексан	29	24	23	85	84	69
11	Бензол	36	30	19,7	98	97	56
12	Толуол	44	40	30	105	114	80
13	Этилбензол	48	40	33	107	108	80
14	о-Ксилол	54	40	33	114	108	77
15	м-Ксилол	54	42	34	114	113	83
16	п-Ксилол	54	42	33	114	114	76

Для всех адсорбатов (за исключением *н*-гептана и *н*-октана, модификатор ГЦГБТ) при модифицировании имеет место снижение теплот адсорбции и разность $\Delta \bar{q}_{dif,1}$ составляет 5–23 *кДжс/моль*; величина $\Delta \bar{q}_{dif,1}$ возрастает по мере увеличения размеров молекулы адсорбата в гомологическом ряду. При нанесении на ГТС модификатора ГООБТ снижение теплот адсорбции выражено в большей степени, чем в случае ГЦГБТ. Это подтверждает сделанное выше допущение о том, что модификатор ГООБТ образует более плотный однородный монослой, сильно экранирующий твердую поверхность адсорбента.

Известно, что для всех адсорбентов с плоской однородной поверхностью зависимость дифференциальной молярной теплоты адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ от поляризуемости α молекул в пределах гомологического ряда *н*-алканов линейна. Действительно, линейные зависимости $\bar{q}_{dif,1} = f(\alpha)$ имеют место для немодифицированной ГТС (линия I) и ГТС, модифицированной дискотическим ГООБТ (линия III), рис. 4. При использовании ГЦГБТ в качестве модификатора характер зависимости теплоты адсорбции от поляризуемости (а, следовательно, и от длины молекулы *н*-алкана) более сложный (рис. 4, линия II). В частности, теплоты адсорбции относительно небольших молекул *н*-гептана и *н*-октана практически совпадают с величинами теплот для "чистой" ГТС; для длинных молекул парафинов (с *н*-додекана по *н*-пентадекан) значения $\bar{q}_{dif,1,M}$ близки к таковым при адсорбции на ГТС, модифицированной ГООБТ (линии II и III на рис. 4, соответственно).

Сказанное выше подтверждает выдвинутую ранее гипотезу о возможности проникновения небольших молекул адсорбатов в "дефекты" монослоя модификатора ГЦГБТ и взаимодействия их с поверхностью ГТС, в то время как для длинных молекул *н*-алканов принципиальным оказывается именно наличие слоя молекул модификатора некоторой толщины.

Вывод о подвижности молекулы в адсорбированном состоянии можно сделать на основании анализа величины изменения энтропии при адсорбции: чем больше



Рис. 4. Зависимость теплоты адсорбции *н*-алканов $\bar{q}_{dif,1}$ от поляризуемости их молекул: I — "чистая" ГТС, II — ГТС, модифицированная монослоем ГЦГБТ, III—ГТС, модифицированная монослоем ГООБТ [9]. 1—*н*-гептан, 2—*н*-октан, 3—*н*-нонан, 4—*н*-декан, 5—*н*-ундекан, 6—*н*-додекан, 7—*н*-тридекан, 8—*н*-тетрадекан, 9—*н*-пентадекан

абсолютное значение $\left|\Delta \overline{S}_{1,C,M}^{S^0}\right|$, т.е. чем значительнее снижение энтропии при переходе молекулы адсорбата из газовой фазы в адсорбированное состояние, тем менее подвижной оказывается молекула в плоскости, параллельной поверхности адсорбента. Повышенные значения $\left|\Delta \overline{S}_{1,C,M}^{S^0}\right|$ *н*-гептана и *н*-октана (по сравнению с "чистой" сажей и другими членами ряда алканов, см. кривую I на рис. 5) свидетельствуют о большей локализации этих молекул на поверхности модифицированного адсорбента, поскольку проникновение внутрь пустот монослоя модификатора сильно ограничивает возможность перемещения молекул адсорбата в плоскости, параллельной поверхности адсорбента. Далее с ростом числа атомов углерода в молекуле *н*-алкана локализация адсорбированных молекул, очевидно, снижается, но начинает снова возрастать при переходе от *н*-тетрадекана к *н*-пентадекану.

Анализ величин энтропий адсорбции, представленный в таблице 3, свидетельствует о том, что адсорбция на ГТС, модифицированной монослоем ГЦГБТ, носит более локализованный характер, чем на ГТС, модифицированной ГООБТ, что обусловлено большей однородностью мономолекулярного слоя модификатора ГО-ОБТ. Одной из важных задач аналитической хроматографии является разделение структурных изомеров органических соединений, в том числе позиционных изомеров. Обычно в качестве тестовых веществ для определения селективности сорбентов используют изомерные ксилолы, реже — диэтилбензолы или крезолы. Известно, что графитированная термическая сажа, разделяя мета- и пара-изомеры ксилола (трудноразделяемая пара изомеров), оказывается неселективной к другой паре изомеров — орто- и пара-ксилолам. Использование ГТС, модифицированной с помощью каламитных ЖК, благодаря изменению адсорбционного потенциала адсорбента и частично химии его поверхности, позволяет добиться разделения



Рис. 5. Зависимость абсолютного значения энтропии адсорбции от числа атомов углерода в молекуле *н*-алкана: I— Γ TC, модифицированная монослоем ГЦГБТ, II— Γ TC, модифицированная монослоем ГООБТ [9]

всех трех изомеров [4, 6]. Сопоставление термодинамических характеристик адсорбции изомерных ксилолов показало, что графитированная сажа ЕСІ МТ №990, модифицированная дискотическими ГЦГБТ и ГООБТ, позволяя разделить *орто*и *пара*-ксилолы, не обладает выраженной селективностью по отношению к *мета-* и *пара*-изомерам. Более полярный *орто*-ксилол ($\mu = 0, 56D$) элюируется из колонки с модифицированной ГТС несколько позже смеси *мета-* и *пара*-изомеров ($\mu = 0, 40D$ и $\mu = 0, 00D$ соответственно).

Таким образом, характер адсорбции исследованных углеводородов на графитированной саже ECI MT №990, модифицированной мономолекулярным слоем дискотических жидких кристаллов на основе трифенилена, в значительной степени определяется не только толщиной монослоя модификатора, но и его химической природой и упорядоченностью слоя на поверхности подложки, а поведение адсорбированных молекул в поле модифицированного адсорбента зависит от химической природы периферийных радикалов молекулы дискотического ЖК, их способности к корреляции и возможности взаимопроникновения боковых радикалов соседних молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобразнауки РФ (проект № 75368).

Литература

- Киселев, А.В. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии / А.В. Киселев, Д.П. Пошкус, Я.И. Яшин. М.: Химия, 1986. 272 с.
- [2] Nazarova, V.I. Chromatographic properties of graphitized thermal carbon black modified with a monolayer of liquid crystal / V.I. Nazarova, K.D. Shcherbakova // J. Chromatogr. 1992. V. 600. P. 59–65.

- [3] Назарова, В.И. Хроматографические свойства графитированной термической сажи, модифицированной монослоем жидкокристаллического бис(гексилоксибензилиден)фенилендиамина / В.И. Назарова, К.Д. Щербакова, О.А. Щербакова // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. №10. С. 2041–2046.
- [4] Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже, модифицированной монослоем холестерического жидкого кристалла / Л.А. Онучак [и др.] // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 62–66.
- [5] Молекулярно-статистический расчет и экспериментальное определение термодинамических характеристик адсорбции ароматических углеводородов на графитированной термической саже, модифицированной монослоем холестерика / А.К.Буряк [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3(1). С. 50–53.
- [6] Адсорбционные свойства различных графитированных саж, модифицированных монослоем холестерического жидкого кристалла / С.В. Лапшин [и др.] // Вестник Самарского гос. университета. Естественнонаучная серия. 2003. Второй спец. выпуск. С. 129–137.
- [7] Графитированная термическая сажа, модифицированная монослоями термотропных жидких кристаллов как адсорбент в газовой хроматографии / С.Ю. Кудряшов [и др.] // V-th International Meeting on Lyotropic Liquid Crystals. Abstract Book. September 22–25, 2003. Ivanovo, Russia. P. 81.
- [8] Адсорбция и селективное удерживание органических соединений на графитированной термической саже, модифицированной нематическим краун-эфиром / Л.А. Онучак [и др.] // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. №5. С. 943–946.
- [9] Кудряшов, С.Ю. Газохроматографическое и молекулярно-статистическое изучение адсорбции немезогенов на графитированной термической саже, модифицированной дискотическим жидким кристаллом / С.Ю. Кудряшов, А.А. Колесова, Л.А. Онучак // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 3–4. С. 115–125.
- [10] Авгуль, Н.Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях / Н.Н. Авгуль, А.В. Киселев, Д.П. Пошкус. М.: Химия, 1975. 384 с.
- [11] Лопаткин, А.А. Энтропия адсорбции / А.А. Лопаткин // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. №2. С. 5–18.
- [12] Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Tricycloquinazoline Liquid Crystals on Gold / R. Hiesgen [et al.] // Thin Solid Films. 2000. V. 358 P. 241–249.
- [13] Molecular Superlattices Indused by Alkyl Substitutions in Self-Assembled Triphenylene Monolayers / P. Wu [et al.] // CHEMPHYSCHEM. 2001. №12. P. 750–754.

Поступила в редакцию 8/*XII*/2005; в окончательном варианте — 8/*XII*/2005.

GAS-CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATION OF ADSORPTION OF HYDROCARBONS ON GRAPHITIZED THERMAL CARBON BLACK, MODIFIED BY DISCOTIC LIQUID CRYSTALS⁵

(c) 2006 L.A. Onuchak, A.A. Kolesova, S.Y. Kudryashov, O.B. Akopova⁷

In the paper a comparison of sorption properties of two adsorb-ents on the base of graphitized thermal carbon black, modified by monomolecular layer of discotic liquid crystals — triphenylene de-rivatives is showed. An effect of chemical structure of peripheral moieties of discogens and density of monolayer of modificator on values of Henry's constants and thermodynamic characteristics of adsorption of saturated and aromatic hydrocarbons is studied.

Paper received 8/XII/2005. Paper accepted 8/XII/2005.

⁵Communicated by Dr. Sci. (Chem.) Prof. P.P. Purygin.

⁶Onuchak Ludmila Artemovna, (onuchak@ssu.samara.ru), Kolesova Alisa Alexandrovna, (symuran2000@mail.ru), Kudryashov Stanislav Yur'evich, (kstasu@mail.ru), General Chemistry and Chromatography Department, Samara State University, Samara, 443011, Russia.

⁷Akopova Ol'ga Borisovna (**akopov@dsn.ru**), Laboratory of Liquid Crystals of Ivanovo State University, Ivanovo, 153025, Russia.