

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.222.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии
наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА
НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 30.10.2024 № 17

О присуждении Колоколову Даниилу Игоревичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «²H ЯМР спектроскопия в исследовании молекулярной подвижности в микропористых материалах: цеолитах и металл-органических каркасах», по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 28.06.2024 (протокол заседания № 14) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Колоколов Даниил Игоревич, 28 марта 1984 года рождения, в 2010 году соискатель окончил очную аспирантуру федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». В 2010 году соискатель защитил диссертацию «Исследование молекулярной подвижности в микро- и мезопористых материалах методами ²H ЯМР спектроскопии и нейтронного рассеяния» на соискание ученой степени кандидата физико-математических

наук в диссертационном совете, созданном на базе Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук. Работает старшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Официальные оппоненты:

1. Федин Матвей Владимирович, доктор физико-математических наук, директор Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН);

2. Толстой Пётр Михайлович, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической органической химии Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ);

3. Кустов Леонид Модестович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), г. Казань, в своем положительном заключении, подписанном заместителем руководителя Казанского института биохимии и биофизики – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, доктором химических наук, профессором Зуевым Юрием Фёдоровичем, и старшим научным сотрудником лаборатории

биофизической химии наносистем Казанского института биохимии и биофизики – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН кандидатом физико-математических наук Хайрутдиновым Булатом Имамутдиновичем и утвержденном директором, член-корреспондентом РАН Калачевым Алексеем Алексеевичем, указала, что диссертация «²H ЯМР спектроскопия в исследовании молекулярной подвижности в микропористых материалах: цеолитах и металл-органических каркасах» полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора наук, а ее автор, Колоколов Даниил Игоревич, заслуживает присвоения искомой степени.

Соискатель имеет 80 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 30, из них 30 статей в рецензируемых научных изданиях. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 27 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составил 80 %.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Kolokolov D.I.; Maryasov A.G.; Ollivier J.; Freude D.; Haase J.; Stepanov A.G.; Jobic H. Uncovering the Rotation and Translational Mobility of Benzene Confined in UiO-66 (Zr) Metal-Organic Framework by the ²H NMR-QENS Experimental Toolbox // *Journal of Physical Chemistry C* – 2017. - Т. 121. – С. 2844–2857.
2. Kolokolov D.I.; Arzumanov S.S.; Freude D.; Haase J.; Stepanov A.G. Mobility of Stable π -Complexes of Ethylene with Ag⁺ Cations in Ag/H-ZSM-5 Zeolite: A ²H Solid-State NMR Study // *Journal of Physical Chemistry C* – 2016. - Т. 120. – С. 4993–5000.
3. Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Jobic H. Mobility of the 2-Methylimidazolate Linkers in ZIF-8 Probed by ²H NMR: Saloon Doors for the Guests // *Journal of Physical Chemistry C* – 2015. - Т. 119. – С. 27512-27520.
4. Knebel A.; Geppert B.; Volgmann K.; Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Twiefel J.; Heitjans P.; Volkmer D.; Caro J. Defibrillation of Soft Porous Metal-Organic Frameworks with Electric Fields // *Science* – 2017. - Т. 358. – С. 347–351.

5. Khudozhitkov A.E.; Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Bolotov V.A.; Dybtsev D.N. Metal-Cation-Independent Dynamics of Phenylene Ring in Microporous MOFs: A ^2H Solid-State NMR Study // *Journal of Physical Chemistry C* – 2015. - T. 119. – C. 28038–28045.
6. Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Guillerm V.; Serre C.; Frick B.; Jobic H. Probing the Dynamics of the Porous Zr Terephthalate UiO-66 Framework Using ^2H NMR and Neutron Scattering // *Journal of Physical Chemistry C* – 2012. - T. 116. – C. 12131–12136.
7. Moreau F.; Kolokolov D.I.; Stepanov A.G.; Easun T.L.; Dailly A.; Lewis W.; Blake A.J.; Nowell H.; Lennox M.J.; Besley E.; Yang S.H.; Schroder M. Tailoring porosity and rotational dynamics in a series of octacarboxylate metal-organic frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2017. - T. 114. – C. 3056-3061.
8. Khudozhitkov A.E.; Arzumanov S.S.; Kolokolov D.I.; Freude D.; Stepanov A.G. Dynamics of Propene and Propane in ZIF-8 Probed by Solid-State ^2H NMR // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2020. - T. 22. – C. 5976-5984.
9. Khudozhitkov A.E.; Toktarev A.V.; Arzumanov S.S.; Gabrienko A.A.; Kolokolov D.I.; Stepanov A.G. ^2H Solid-State NMR Spectroscopy Reveals the Dynamics of a Pyridine Probe Interacting with Coordinatively Unsaturated Metal Sites of MIL-100(Al) Metal-Organic Frameworks // *Chemistry-A European Journal* – 2019. - T. 25. – C. 10808–10812.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск, от профессора, доктора физико-математических наук Багрянской Е.Г. и кандидата физико-математических наук Марьясова А.Г., содержит следующие замечания и вопросы:

1. На стр. 9-10 приведен список из 16 задач, решаемых в работе, а на стр. 14 перечислены 8 положений, вынесенных на защиту. Нам представляется целесообразным обобщить постановку задач и уменьшить их количество.

2. В работе широко используется моделирование спектров ЯМР на ядрах дейтерия с учетом влияния молекулярной подвижности дейтерированных молекул, однако в автореферате нет описания методов расчета спектров, кроме ссылки на соответствующий раздел диссертации, расчетные же спектры представлены в большом количестве и демонстрируют прекрасное совпадение с результатами измерений, что свидетельствует об адекватности использованных моделей движения молекул.

2. Из Института “Международный томографический центр” Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), г. Новосибирск, от кандидата химических наук Кирютина А.С., содержит следующие замечания и вопросы:

1. Недостаточное изложение первой главы, из которой следует вывод об адаптации метода ЯМР и разработке теоретической методики для описания анизотропных движений.

3. Из Института “Международный томографический центр” Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), г. Новосибирск, от доктора физико-математических наук Вебера С.Л. (без замечаний).

4. Из Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН), г. Новосибирск, от доктора химических наук Гордеевой Л.Г., содержит следующие замечания и вопросы:

1. В работе утверждается, что электронная структура катиона оказывает слабое влияние на параметры подвижности фенильного кольца в МОКП $Me^{+2}[dabco][BDC]$ ($Me = Zn, Ni, Cu, Co$). Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что значения энергии активации прыжковых вращений линкера, действительно, отличаются не значительно (32-36 кДж/моль). Отличия значений предэкспоненциального множителя намного больше (10^{10} - 10^{12} с⁻¹).

Для большей наглядности было бы полезно привести значения скоростей (характерных времен) движения.

2. Текст и символы на рисунках 6, 8 трудноразличимы.

3. На рисунке 10 представлены структуры гексакарбоксилатных линкеров МОКП MFM-112/115/160. В тексте же приведены параметры подвижности MFM-180/181, структура которых не описана, что затрудняет его сопоставление с рисунком и понимание приведенных результатов.

5. Из Национального исследовательского университета ИТМО, г. Санкт-Петербург, от доктора физико-математических наук Миличко Валентина Андреевича, содержит следующие замечания и вопросы:

1. В работе недостаточно подробно обсуждается физический размер образцов, их кристалличность (и ее влияние на процессы молекулярной подвижности), за исключением модельного ZIF-8, а также глубина проникновения молекул-гостей и молекул-зондов.

2. Помимо метода 2H ЯМР спектроскопии для выявления динамики процессов молекулярной подвижности и трансформации цеолитов и координационных полимеров, также активно развиваются подходы к сверх-быстрой оптической [Chem. Rev. 2022, 122, 1, 132–166] и рентгеновской [Nat. Chem. 2024, 16, 693–699] спектроскопии. Соответственно, какие недостатки, ограничения и перспективы у ЯМР спектроскопии перед вышеперечисленными.

3. Присутствуют опечатки в незначительном количестве.

6. Из Санкт-Петербургского государственного университета от доктора физико-математических наук Шеляпиной Марины Германовны, содержит следующие замечания и вопросы:

1. В главе 2 автор приводит результаты исследования динамики алканов в цеолите 5A, отмечая сложную динамику адсорбированных молекул в условиях наноконфайнмента. Каковы значения активации вращательного и трансляционного движения молекул? Как они меняются с ростом цепи? Также

было бы интересно сравнить полученные результаты для данного цеолита с другими цеолитами, с большим диаметром каналов и иной топологией каркаса.

2. Там же автор говорит об “эффекте окна” в цеолите 5A, т.е. об увеличении скорости диффузии при росте длины углеводородной цепи. Насколько существенны эти изменения?

3. При описании результатов исследования подвижности этилена в каркасе цеолита Ag/H-ZSM-5 автор приводит величины энергий активации и скоростей вращения для различных типов вращения. При это оценка скорости вращения вокруг оси C_2' , ортогональной плоскости молекулы, составляет 10-400 кГц, т.е. разброс более чем на порядок. Чем объясняется такой разброс, при том что энергия активации приводится с точностью до десятых кДж/моль? И для какой температуры приведены скорости вращения.

4. В своих исследованиях автор в основном использовал метод $2H$ ЯМР и КУРН, однако в автореферате не приводятся сравнения с данными $1H$ и $13C$ ЯМР, которые как отмечает автор во введении, являются комплиментарными к $2H$ ЯМР. Кроме того, динамика протонированных и дейтерированных молекул должна быть различна. Проводились ли подобные сравнения в рамках данной работы или с литературными данными.

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в области физической химии и спектроскопии магнитного резонанса, официальных оппонентов – их высокой квалификацией и значительным опытом работы в области физической и биофизической химии, а также химии наносистем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Метод $2H$ ЯМР спектроскопии был адаптирован для исследования молекулярной подвижности в пористых цеолитных и цеолитоподобных катализаторах и сорбентах. Разработана методика для расчета влияния

медленных анизотропных движений, совмещенных с обменными процессами, на спиновую релаксацию ядер дейтерия.

Установлены особенности межмолекулярных взаимодействий гость-хозяин и молекулярной подвижности адсорбатов, удерживаемых в порах цеолитов – микропористых алюмосиликатов с жесткой регулярной системой пор, а также ряда микропористых материалов нового типа – металл-органических каркасов.

Показано, что топология пор материала (полость-окно-полость или каналные поры), оказывает принципиальное влияние на гостевую динамику.

Показано, что разработанные теоретические подходы для анализа формы линии, а также времен спиной релаксации ядер дейтерия позволяют определить тип координации гостевой молекулы и ее подвижность в порах цеолита.

Для ряда типов каркасов установлены механизмы структурной подвижности, а также кинетические параметры данных процессов. Установлено влияние структурной подвижности на механизмы адсорбции и межполостной диффузии для модельного ряда гостевых молекул.

Установлен механизм влияния размера гостевой молекулы на механизм её молекулярной подвижности, включая межполостную диффузию, для МОКП ZIF-8.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Показано, что описанные в данной работе подходы на основе спектроскопии ^2H ЯМР могут использоваться для экспериментальной характеристики молекулярной подвижности в гетерогенных системах в широком интервале характерных времен.

Установлены фундаментальные данные о характере координации, динамике и межполостной диффузии алканов, алкенов, алкил-ароматических соединений, а также спиртов в цеолитных и цеолитоподобных металл-органических сорбентах и катализаторах.

Установлены фундаментальные факторы, оказывающие влияние на характер, нового для микропористых материалов с регулярной пористой

структурой явления, структурной подвижности каркаса металл-органических координационных полимеров.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Впервые продемонстрирована возможность использования спектроскопии ^2H ЯМР для характеристики кислотных (Льюисовских и Бренstedовских) центров в микропористых цеолитоподобных носителях, используя молекулярные зонды кислотности (например пиридин).

Показано, что спектроскопия ^2H ЯМР позволяет определять механизм и характерные скорости трансляционной диффузии гостевых молекул в пористых носителях, что позволяет определять и предсказывать характер селективности разделения углеводородных смесей. Показана практическая возможность разделения алкан-алкеновых смесей на МОКП ZIF-8.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением оборудования, имеющего высокий уровень точности измеряемых параметров, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными физико-химическими методами исследования. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях.

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных по использованию различных методов для изучения молекулярной подвижности гостевых молекул в микропористых средах, цеолитах и металл-органических каркасах;

корректно использованы результаты, полученные ранее другими авторами, которые процитированы в данной работе;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в: постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы;

непосредственном проведении всех измерений с использованием методов ^2H ЯМР и методов нейтронного рассеяния;

интерпретации и обсуждения полученных экспериментальных данных;

подготовке статей для публикации и представлении результатов диссертационной работы на международных и российских конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Талзи Е.П. по поводу публикаций по теме диссертации.

от к.х.н. Соловьевой М. В. по поводу синтеза семейства металл-органических каркасов типа MFМ.

от д.х.н. Талзи Е.П. по поводу результатов мирового уровня, полученных в ходе работы над диссертацией.

от к.х.н. Даниловой И.Г. вопрос, как возможное протонирование пиридина Бренстедовскими кислотными центрами МОКП MIL-100 будет отражаться на данных получаемых спектроскопией ^2H ЯМР.

от д.х.н. Толстого П.М. по поводу вопроса Даниловой И.Г. было добавлено, что ранее были опубликованы работы по характеристике кислотных центров в мезопористых носителях пиридином в ^{15}N -обогащенном варианте. Так было показано, что химический сдвиг ядра ^{15}N сдвигается при координации пиридина к кислотному центру.

от д.х.н. Коренева С.В. вопрос, где проводились эксперименты по адсорбции метана в МОКП семейства MFМ, представленные на слайде 40 и 41.

от д.х.н. Мартьянова О.Н. вопрос, что за излом наблюдается на графике температурной зависимости константы скорости вращения линкера для МОКП MFМ-115.

от д.х.н. Мартьянова О.Н. вопрос, может ли ^2H ЯМР дифференцировать виды межмолекулярных взаимодействий не ковалентного типа.

от д.х.н. Толочко Б.П. вопрос, в чем была суть экспериментов по рассеянию

нейтронов, проведенных в институте Лауэ-Ланжевена в Гренобле (Франция).

от д.х.н. Толочко Б.П. вопрос, как именно были показаны результаты, представленные в выводе №5.

от д.х.н. Мартянова О.Н. вопрос, можно ли в случае динамики ксилолов дифференцировать динамику внутри пор материала от динамики на внешней поверхности кристаллитов материала.

от д.х.н. Толочко Б.П. вопрос, почему на слайде номер 40 для МОКП MFM-112 скорость вращения испытывает скачок при росте температуре.

Соискатель Колоколов Д.И. дал ответы на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

По поводу вопроса Талзи Е.П. пояснил, что данные по публикациям представлены в автореферате, и что по результатам, представленным в диссертации, было опубликовано 30 статей в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях в основном 1-го, а также 2-го квартиля.

По поводу вопроса Соловьевой М. В. пояснил, что работа над каркасами семейства MFM проводилась совместно с коллегами из университета г. Манчестер (Англия) под руководством проф. Мартина Шредера и что синтез проводился сотрудниками данной группы. Также пояснил, что синтез проводился сольвотермальным методом и масштабируем, и группа может производить синтез каркасов со сложными поликарбоксилатными линкерами в количестве десятков грамм.

По поводу вопроса Талзи Е.П. пояснил, что лично соискателю хотелось бы отметить результат по подвижности в МОКП MIL-100, поскольку это попытка создать новый метод диагностики кислотных центров в пористых средах, а также работа по изучению подвижности каркаса ZIF-8 и в частности отметил, что эта работа была хорошо принята мировой научной общественностью и была опубликована в журнале Science.

По поводу вопроса Даниловой И.Г. пояснил, в случае MIL-100 изменений в спектрах пиридина не наблюдается, так как, по-видимому, не происходит

полного переноса протона. Однако отметил, что аналогичные эксперименты на МОКП MIL-53 показали, что пиридин способен отрывать протон кислотного центра и вовлекаться, при определенной температуре, в изотропную миграцию по поре каркаса в виде протонированного иона. Также соискатель отметил, что образование стабильного протонированного комплекса пиридина должно приводить к изменению строению СН связи пиридина, что должно отражаться на величине соответствующей квадрупольной константы. Однако этого в эксперименте с MIL-100 не наблюдается.

По поводу комментария Толстого П.М. добавил, что это известные и уже классические работы, где обсуждаемые эффекты наблюдаются напрямую.

По поводу вопроса Коренева С.В. пояснил, что, действительно, эксперименты по адсорбции метана в МОКП семейства MFM проводились в ходе совместной работы с коллегами из гр. Мартина Шредера из университета Манчестера (Англии), а данных по адсорбции метана в MFM-160 на слайде 41 не представлено.

По поводу вопроса Мартьянова О.Н. пояснил, что излом связан с изменением механизма вращения линкеров в гексакарбоксилатном линкере с плотной упаковкой центральной части линкера: при низкой температуре вращение происходит по механизму скоррелированного вращения трех взаимодействующих фенильных фрагментов, а при более высокой температуре более быстрым становится индивидуальное вращение каждого фрагмента, характеризующееся большей энергией активации.

По поводу вопроса Мартьянова О.Н. пояснил, что ^2H ЯМР позволяет определять вклады от водородных связей от прочих не ковалентных взаимодействий, за счет внедрения водородной метки в структуру активного центра в носителе. Однако для дисперсионных взаимодействий, их вклад можно определить только по энергетике того или иного движения наблюдаемого методом ^2H ЯМР, а также при помощи методов теоретической химии (молекулярной динамики).

По поводу вопроса Толочко Б.П. пояснил, что эксперименты проводились для измерения диффузии методом квазиупругого рассеяния холодных нейтронов с использованием времяпролетных спектрометров IN5/IN6, а также пояснил, что суть эксперимента – в регистрации энергии и угла рассеяния отраженных подвижными молекулами образца нейтронов. Спектр рассеянных нейтронов позволяет определить характерные времена движения молекул, а также геометрический масштаб этих движений.

По поводу вопроса Толочко Б.П. пояснил, что данные не были представлены в докладе, но отражены в диссертации и автореферате. По сути вопроса соискатель пояснил, что были поставлены эксперименты по изучению влияния электронного строения неорганического центра каркаса на его структурную динамику. На примере МОКП UiO-66 было показано, что характер структурной подвижности существенным образом меняется в зависимости от того, является ли центр гидроксильным или полностью дегидроксильным. С точки зрения линкера, данная процедура влияет только на измерение электронной компоненты вращательного потенциала.

По поводу вопроса Мартыанова О.Н. пояснил, что ^2H ЯМР позволяет в принципе разделять сигналы на внутренней и внешней поверхности материала за счет качественного различия формы линии спектров и/или времен спиновой релаксации. Также отметил, что для увеличения чувствительности фазы адсорбата на внешней поверхности материала можно использовать носитель с очень малым размером кристаллитов, так как ^2H ЯМР является локальным методом.

По поводу вопроса Толочко Б.П. пояснил, что в данном случае наблюдается появление второго сигнала от линкеров с более быстрой динамикой, и что выше определенной температуры первый сигнал от более медленных линкеров полностью пропадает. Соискатель отметил, что по-видимому, это связано с изменением электронного строения медного центра в структуре MFM-112.

На заседании 30.10.2024 диссертационный совет принял решение присудить Колоколову Даниилу Игоревичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия за решение научной задачи применения метода твердотельной спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах дейтерия для исследования молекулярной подвижности и адсорбции в микропористых цеолитных и цеолитоподобных средах – металл-органических координационных полимерах, а также решения задач прикладного значения в области гетерогенного катализа и разделения молекулярных смесей. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Колоколова Д.И. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 8 докторов наук по специальности 1.4.14. Физическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 17 , против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н.

Мартьянов Олег Николаевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

30.10.2024