

Посвящается академику РАН Ю. Н. Бубнову
в связи с его юбилеем

Л. Г. Шагун^{1*}, И. А. Дорофеев¹, Л. В. Жилицкая¹,
Н. О. Ярош¹, Л. И. Ларина¹

СИНТЕЗ ПЕРВЫХ СИЛОКСАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛОВ

Изучено взаимодействие триазола и его производных с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном, приводящее к получению смеси органициклоксилоксанов и ионных жидкостей, соотношение которых зависит от характера исходного основания.

Ключевые слова: 3-амино-1,2,4-триазол, 1*H*-бензотриазол, 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, органициклоксилоксаны, 1,2,4-триазол, алкилирование, ионные жидкости.

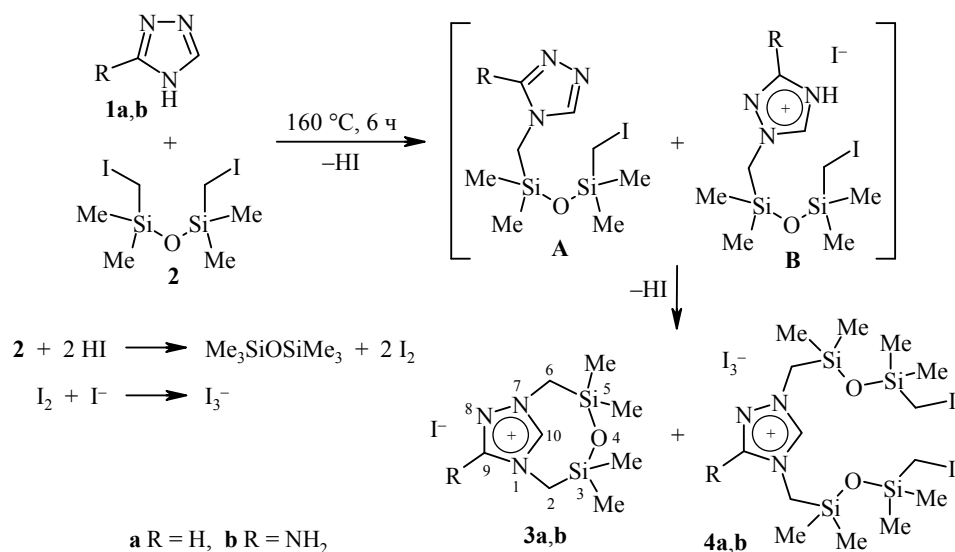
Производные триазолов достаточно давно известны и входят в состав многих лекарственных средств [1–8], гербицидов, фунгицидов [9–11], инсектицидов и акарицидов [12–14]. Они являются удобными синтонами для получения магнитоактивных [15–17], люминесцентных [18], координационных, комплексных соединений [19–23], высокоэнергетических композиций [24–26], ионных жидкостей [27–29]. Среди кремнийорганических производных триазола, содержащих силоксановую связь, синтезированы иммобилизованные на мезопористом кремнеземе (SBA 15) триэтоксисилитриазолиевые ионные жидкости – эффективные катализаторы для синтеза циклических карбонатов из CO₂ и эпоксидов [30]. Всё это стимулирует повышенный интерес к разработке простых и удобных методов функционализации триазолов.

Силоксановые производные триазолов в литературе практически не описаны. В настоящей работе нами исследована возможность их получения на основе реакции 1,2,4-триазола, 3-амино-1,2,4-триазола, 1*H*-бензотриазола с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном, поскольку наличие трёх атомов азота у азолов и высокая гибкость силоксановой связи [31] позволяют получать на их основе как линейные, так и циклические структуры.

Реакции триазолов **1a–c** с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном **2** проводили при 160 °С в течение 6 ч в инертной атмосфере в отсутствие растворителей и катализаторов.

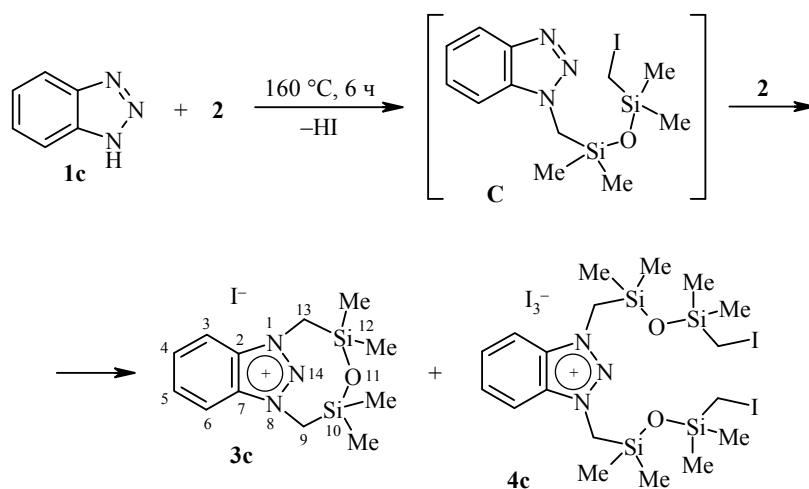
На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что реакция 1,2,4-триазола (**1a**) протекает через образование аддукта **A**, который далее вступает в реакцию как внутримолекулярной, так и межмолекулярной кватернизации, приводя к иодидам 3,3,5,5-тетраметил-4-окса-1,8-диаза-7-азония-3,5-дисилабицикло[5.2.1]дека-7(10),8-диена (**3a**) и 1,4-бис{[3-(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил]метил}-4*H*-1,2,4-триазол-1-ия (**4a**).

Основным продуктом реакции 3-амино-1,2,4-триазола (**1b**) с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном (**2**) является иодид 9-амино-3,3,5,5-тетраметил-4-окса-1,8-диаза-7-азония-3,5-дисилабицикло[5.2.1]дека-7(10),8-диена (**3b**) (выход 75%). Не исключено, что интермедиатом реакции



является аддукт **B**, поскольку наличие аминогруппы в молекуле триазола способствует возрастанию его основности и, следовательно, большей склонности к реакциям кватернизации подобно имидазолу [32]. Образовавшийся при этом аддукт **B** далее легко вступает в реакцию внутримолекулярной циклизации. Алкилирование аддукта **B** дисилоксаном **2** является минорным процессом, поскольку трийодид 3-амино-1,4-бис{[3-(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил]метил}-4*H*-1,2,4-триазолия (**4b**) образуется с выходом 13%.

Формирование силоксановых производных 1*H*-бензотриазола (**1c**) протекает через стадию N¹-алкилирования, поскольку конденсированное бензольное кольцо снижает основность и повышает NH-кислотность триазольного цикла. Аддукт N¹-алкилирования **C** далее с равной вероятностью может вступать в реакции внутримолекулярной кватернизации и алкилирования дисилоксаном **2**, приводя к иодиду 10,10,12,12-тетраметил-11-окса-8,14-диаза-1-азония-10,12-дисилатрицикло[6.5.1.0^{2.7}]тетрадека-1(14),2(7),3,5-тетраена (**3c**) (выход 25%) и трийодиду 3-амино-1,4-бис{[3-(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил]метил}-4*H*-1,2,4-триазолия (**4c**) (выход 63%).



Образование триодид-аниона солей **4a–c** обусловлено появлением в реакционной среде элементарного иода – продукта частичного восстановления иодметильных групп исходного диоддисилоксана **2** и солей **4a–c**. Следует отметить, что триодиды **4a–c** по физико-химическим характеристикам можно отнести к новым типам электропроводящих ионных жидкостей (густые тёмно-красные масла, электропроводность 0.1 N раствора в ТГФ $(1.1–1.5) \cdot 10^{-3}$ См/см).

Совокупность данных элементного анализа, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si , ИК и УФ спектроскопии подтверждает состав и строение полученных циклосилоксанов **3a–c** и ионных жидкостей **4a–c**. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C иодидов **3a–c** отсутствуют сигналы атомов углерода терминальных иодметильных групп. В спектре ЯМР ^{29}Si соединений **3a–c** наблюдается один сигнал атомов кремния в области 4.55–4.78 м. д., что демонстрирует их эквивалентность в цикле. В спектрах ЯМР ^{13}C ионных жидкостей **4a–c** присутствуют сигналы атомов углерода терминальных иодметильных групп в области $-13.3 \div -12.5$ м. д.

В двумерных спектрах НМВС $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ соединений **3a,b** и **4a,b** наблюдаются кросс-пики атомов азота N-1,2,4 как с протонами триазольного цикла, так и с протонами метиленовых фрагментов. В бензотриазольных производных **3c** и **4c** обнаружены кросс-пики атомов азота N-1,2,3 с фрагментами CH_2 . Отнесение сигналов протонов триазольных производных проведено с помощью двумерных спектров НМВС $^1\text{H}-^{15}\text{N}$. В спектрах ЯМР ^{29}Si триодидов **4a–c** присутствуют два сигнала в интервалах 3.01–3.70 и 6.10–6.97 м. д. для групп SiCH_2I и NCH_2Si соответственно. В УФ спектрах триодидов **4a–c** наблюдаются характерные для аниона I_3^- полосы поглощения в области 292 и 362 нм [33].

Таким образом, алкилирование триазолов 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном открывает возможности для синтеза силоксановых производных азолов как линейного, так и циклического строения. Наличие терминальных связей C–I в ионных жидкостях является важным фактором для их дальнейшей модификации в реакциях сочетания. Полученные соединения не имеют аналогов в литературе и могут представлять самостоятельный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Vertex 70 в KBr (соединения **3b,c**) и в тонком слое (остальные соединения). УФ спектры записаны на спектрометре UV-Vis Lambda 35 в MeCN. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N записаны на приборе Bruker DPX-400 (400, 100, 79 и 40 МГц соответственно) в DMSO-d_6 (соединения **3a–c**) или ацетоне- d_6 (соединения **4a–c**), внутренний стандарт TMS. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Thermo Scientific Flash 2000. Содержание иода определено меркурометрическим методом объемного анализа, содержание кремния – методом сухого сжигания. Температуры плавления определены на приборе Micro-Hot-Stage PolyTherm A. Измерения электрической проводимости соединений **4a–c** осуществлены с помощью электрометрического усилителя BK2-16 (0.1 н. раствор в ТГФ). Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент ацетон), проявление в парах иода. Для колоночной хроматографии использован силикагель MN Kieselgel 60 (0.063–0.200 мм).

Взаимодействие триазолов 1а–с с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном (2) (общая методика). К 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксану (2) в атмосфере аргона при 120 °С добавляют триазол 1а–с (мольное соотношение реагентов 1а–с : 2 = 1 : 1.25), перемешивают при температуре 160 °С в течение 6 ч до полной конверсии триазолов 1а–с. Реакционную смесь растворяют в 5 мл ацетона и добавляют 20 мл Et₂O. Образовавшееся красное масло трижды переосаждают из ацетона эфиром (ацетон – эфир, 1 : 6). Густой осадок соединений 3а–с высушивают в вакууме. Фильтраты, содержащие соединения 4а–с, упаривают и разделяют колоночной хроматографией на колонке (10 × 500 мм), элюент ацетон.

Иодид 3,3,5,5-тетраметил-4-окса-1,8-диаза-7-азония-3,5-дисилабицикло-[5.2.1]дека-7(10),8-диена (3а) и трииодид 1,4-бис{[3-(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил]метил}-4Н-1,2,4-триазол-1-ия (4а). Из 0.20 г (2.88 ммоль) 1,2,4-триазола (1а) и 1.50 г (3.62 ммоль) силоксана 2 получают 0.44 г (43%) циклосилоксана 3а и 0.22 г (12% в пересчёте на силоксан 2) ионной жидкости 4а. Соединения 3а и 4а представляют собой тёмно-красные масла.

Соединение 3а. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1056 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.15 (12H, с, 4CH₃); 3.97 (2H, с, 2-CH₂); 4.00 (2H, с, 6-CH₂); 8.59 (1H, с, Н-9); 8.63 (1H, с, Н-10). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: -0.4 (4CH₃); 42.2 (CH₂); 43.9 (CH₂); 143.5 (C-9); 144.7 (C-10). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м. д.: 4.32. Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д. (*J*, Гц): -201.4 (N-1); -156.6 (N-7); -80.5 (д, ²*J*_{N-H} = 14.2, N-8). Найдено, %: С 26.55; Н 5.19; I 36.30; N 12.19; Si 15.41. C₈H₁₈I₃OSi₂. Вычислено, %: С 27.04; Н 5.11; I 35.72; N 11.83; Si 15.81.

Соединение 4а. *R*_f 0.84 (ацетон). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1056 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.26 (24H, с, 8CH₃); 2.01 (2H, с, CH₂I); 2.14 (2H, с, CH₂I); 4.26 (2H, с, N⁴-CH₂); 4.31 (2H, с, N¹-CH₂); 9.04 (1H, с, Н-3); 10.16 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: -13.3 (2CH₂I); -1.4 (8CH₃); 39.8 (CH₂); 44.2 (CH₂); 141.0 (C-3); 144.4 (C-5). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м. д.: 3.01 (2SiCH₂I); 6.10 (2NCH₂Si). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д. (*J*, Гц): -200.7 (N-4); -157.8 (N-1); -78.6 (д, ²*J*_{N-H} = 14.9, N-2). Найдено, %: С 16.90; Н 3.50; I 61.52; N 3.84; Si 10.32. C₁₄H₃₄I₅N₃O₂Si₄. Вычислено, %: С 16.43; Н 3.35; I 62.01; N 4.11; Si 10.98.

Иодид 9-амино-3,3,5,5-тетраметил-4-окса-1,8-диаза-7-азония-3,5-дисилабицикло-[5.2.1]дека-7(10),8-диена (3б) и трииодид 3-амино-1,4-бис{[3-(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил]метил}-4Н-1,2,4-триазолия (4б). Из 0.20 г (2.38 ммоль) 3-амино-1,2,4-триазола (1б) и 1.21 г (2.92 ммоль) силоксана 2 получают 0.66 г (75%) циклосилоксана 3б и 0.20 г (13% в пересчёте на силоксан 2) ионной жидкости 4б.

Соединение 3б. Коричневый порошок, т. пл. 59–61 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1059 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.15 (12H, с, 4CH₃); 3.55 (2H, с, 6-CH₂); 3.61 (2H, с, 2-CH₂); 8.11 (1H, с, Н-10); 9.37 (2H, уш. с, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: -0.1 (4CH₃); 35.8 (CH₂); 36.6 (CH₂); 140.9 (C-10); 150.7 (C-9). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м. д.: 4.78. Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д.: -235.1 (N-1); -202.1 (N-7); -99.8 (N-8). Найдено, %: С 25.55; Н 4.80; I 34.85; N 15.59; Si 15.03. C₈H₁₉I₄OSi₂. Вычислено, %: С 25.95; Н 5.17; I 34.27; N 15.13; Si 15.17.

Соединение 4б. Тёмно-коричневое масло, *R*_f 0.84 (ацетон). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1056 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.26 (12H, с, 4CH₃); 0.28 (12H, с, 4CH₃); 2.12 (2H, с, CH₂I); 2.15 (2H, с, CH₂I); 3.63 (2H, с, N¹-CH₂); 3.89 (2H, с, N⁴-CH₂); 7.99 (1H, с, Н-5); 9.41 (2H, уш. с, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: -12.6 (CH₂I); -12.5 (CH₂I); -1.1 (4CH₃); -0.5 (4CH₃); 35.8 (2CH₂); 36.9 (2CH₂); 141.1 (C-5); 151.5 (C-3). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м. д.: 3.57 (SiCH₂I); 6.97 (NCH₂Si). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д.: -235.6 (N-4); -206.7 (N-1); -98.4 (N-2). Найдено, %: С 16.53; Н 3.50; I 60.52; N 5.14; Si 10.52. C₁₄H₃₅I₅N₄O₂Si₄. Вычислено, %: С 16.19; Н 3.40; I 61.11; N 5.40; Si 10.82.

Иодид 10,10,12,12-тетраметил-11-окса-8,14-диаза-1-азония-10,12-дисилатрицикло[6.5.1.0^{2,7}]тетрадека-1(14),2(7),3,5-тетраена (3с) и трииодид 1,3-бис{[3-(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил]метил}-3Н-1,2,3-бензотриазол-1-ия (4с). Из 0.30 г (2.52 ммоль) 1Н-бензотриазола (1с) и 1.29 г (3.13 ммоль) силоксана 2

получают 0.26 г (25%) циклосилоксана **3с** и 1.05 г (63% в пересчёте на силоксан **2**) ионной жидкости **4с**.

Соединение 3с. Жёлтый порошок, т. пл. 84–85 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1059 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.08 (12H, с, 4CH₃); 4.63 (4H, с, 2CH₂); 7.85 (2H, с, H-4,5); 8.33 (2H, с, H-3,6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: –0.5 (4CH₃); 42.4 (2CH₂); 114.2 (C-3,6); 130.5 (C-4,5); 134.6 (C-2,7). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д.: 5.63. Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –150.6 (N-1,8); –29.6 (N-14). Найдено, %: С 35.24; Н 4.43; I 30.84; N 10.07; Si 13.14. C₁₂H₂₀IN₃OSi₂. Вычислено, %: С 35.55; Н 4.97; I 31.30; N 10.37; Si 13.86.

Соединение 4с. Тёмно-красное масло, R_f 0.84 (ацетон). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1056 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.26 (12H, с, 4CH₃); 0.45 (12H, с, 4CH₃); 2.09 (4H, с, 2CH₂I); 4.87 (4H, с, 2NCH₂); 8.07 (2H, с, H-5,6); 8.42 (2H, с, H-4,7). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: –13.3 (2CH₂I); –1.1 (4CH₃); –0.4 (4CH₃); 43.7 (2NCH₂); 114.3 (C-4,7); 131.0 (C-5,6); 135.5 (C-3a,7a). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д.: 3.70 (SiCH₂I); 6.73 (NCH₂Si). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –156.4 (N-1,3); –31.2 (N-2). Найдено, %: С 20.83; Н 3.95; I 59.52; N 4.28; Si 10.81. C₁₈H₃₆I₅N₃O₂Si₄. Вычислено, %: С 20.14; Н 3.38; I 59.11; N 3.91; Si 10.47.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-3649.2014.3).

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. M. Abdel-Megeed, H. M. Abdel-Rahman, G.-E. S. Alkaramany, M. A. El-Gendy, *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, 117 (2009).
2. H. Bayrak, A. Demirbas, S. A. Karaoglu, N. Demirbas, *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, 1057 (2009).
3. N. Boechat, V. F. Ferreira, S. B. Ferreira, M. L. G. Ferreira, F. C. da Silva, M. M. Bastos, M. S. Costa, M. C. S. Lourenço, A. C. Pinto, A. U. Krettli, A. C. Aguiar, B. M. Teixeira, N. V. da Silva, P. R. C. Martins, F. A. F. M. Bezerra, A. L. S. Camilo, G. P. da Silva, C. C. P. Costa, *J. Med. Chem.*, **54**, 5988 (2011).
4. A. Mobinikhaledi, N. Foroughifar, M. Kalhor, M. Mirabolfathy, *J. Heterocycl. Chem.*, **47**, 77 (2010).
5. H. Bektaş, N. Karaali, D. Şahin, A. Demirbaş, Ş. A. Karaoglu, N. Demirbaş, *Molecules*, **15**, 2427 (2010).
6. M. Kalhor, A. Mobinikhaledi, A. Dadras, M. Tohidpour, *J. Heterocycl. Chem.*, **48**, 1366 (2011).
7. Z.-G. Le, T. Zhong, Z.-B. Xie, X.-X. Lu, X. Cao, *Synth. Commun.*, **40**, 2525 (2010).
8. J. J. Vora, D. R. Patel, N. V. Bhimani, P. V. Ajudia, *J. Chil. Chem. Soc.*, **56**, 771 (2011).
9. M. Kalhor, A. Dadras, *J. Heterocycl. Chem.*, **50**, 220 (2013).
10. N.-B. Sun, J.-Q. Fu, J.-Q. Weng, J.-Z. Jin, C.-X. Tan, X.-H. Liu, *Molecules*, **18**, 12725 (2013).
11. T. F. Borgati, R. B. Alves, R. R. Teixeira, R. P. de Freitas, T. G. Perdigão, S. F. da Silva, A. A. dos Santos, A. J. O. Bastidas, *J. Braz. Chem. Soc.*, **24**, 953 (2013).
12. K. Suzuki, T. Kuroda, Y. Miura, J. Murai, *Plant Dis.*, **87**, 779 (2003).
13. D. Lafortune, M. Béramis, A.-M. Daubèze, N. Boissot, A. Palloix, *Plant Dis.*, **89**, 501 (2005).
14. V. K. Tirilapur, T. Tadmalle, *Pharm. Sin.*, **2**, 135 (2011).
15. E. V. Lider, A. S. Potapov, E. V. Peresyphkina, A. I. Smolentsev, V. N. Ikorskii, A. I. Khlebnikov, L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.*, **48**, 500 (2007). [*Журн. структур. химии*, **48**, 543 (2007).]

16. E. V. Lider, D. A. Piryazev, A. V. Virovets, L. G. Lavrenova, A. I. Smolentsev, E. M. Uskov, A. S. Potapov, A. I. Khlebnikov, *J. Struct. Chem.*, **51**, 514 (2010). [*Журн. структур. химии*, **51**, 532 (2010).]
17. L. F. Jones, L. O'Dea, D. A. Offermann, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Polyhedron*, **25**, 360 (2006).
18. J. Zhou, X. Liu, Y. Zhang, B. Li, Y. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.*, **9**, 216 (2006).
19. X. Meng, Y. Song, H. Hou, Y. Fan, G. Li, Y. Zhu, *Inorg. Chem.*, **42**, 1306 (2003).
20. X.-C. Zhang, B. Liu, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 2467 (2009).
21. X. Meng, J. Li, H. Hou, Y. Song, Y. Fan, Y. Zhu, *J. Mol. Struct.*, **891**, 305 (2008).
22. A. L. Romanyuk, B. L. Litvin, N. I. Ganushchak, R. M. Vishnevskii, *Russ. J. Gen. Chem.*, **76**, 1834 (2006). [*Журн. общ. химии*, **76**, 1919 (2006).]
23. P. Børsting, P. J. Steel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2**, 376 (2004).
24. R.-Z. Zhang, X.-H. Li, X.-Z. Zhang, *J. Chem. Sci.*, **124**, 995 (2012).
25. V. D. Ghule, S. Radhakrishnan, P. M. Jadhav, S. P. Tewari, *E-J. Chem.*, **9**, 583 (2012).
26. Y. Zhang, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 585 (2013).
27. Y. R. Mirzaei, H. Xue, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, **43**, 361 (2004).
28. Y. Gao, H. Gao, C. Piekarski, J. M. Shreeve, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4965 (2007).
29. D. Meyer, T. Strassner, *J. Org. Chem.*, **76**, 305 (2011).
30. W. Cheng, X. Chen, J. Sun, J. Wang, S. Zhang, *Catal. Today*, **200**, 117 (2013).
31. М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, *Силоксановая связь*, под ред. М. Г. Воронкова, Наука, Новосибирск, 1976, с. 52.
32. A. F. Pozharskii, A. D. Garnovskii, A. M. Simonov, *Russ. Chem. Rev.*, **35**, 122 (1966). [*Успехи химии*, **35**, 261 (1966).]
33. P. Reiller, F. Mercier-Bion, N. Gimenez, N. Barre, F. Miserque, *Radiochim. Acta.*, **94**, 739 (2006).

¹ Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия
e-mail: shag@irioch.irk.ru

Поступило 29.05.2014