

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. КОСЫГИНА
(ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»

Адрес: 117997, г. Москва, Садовническая ул., д. 33, стр. 1, тел. +7 (495) 951-58-01

О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Корсакова Михаила Константиновича
на тему «Сульфонамидные производные двуядерных азолсодержащих
систем: синтез и свойства» на соискание ученой степени доктора
химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

РЕШЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.144.07

созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Российский государственный университет им.
А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

от 20 декабря 2018 г.
протокол № 24

Диссертационный совет Д 212.144.07 пришел к выводу о том, что диссертация «Сульфонамидные производные двуядерных азолсодержащих систем: синтез и свойства» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, и по результатам тайного голосования принял решение присудить **Корсакову Михаилу Константиновичу** ученую степень **доктора химических наук** по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

На заседании диссертационного совета присутствовали следующие члены совета:

1.	Кобраков К.И. (председатель)	доктор химических наук	02.00.03
2.	Кильдеева Н.Р. (зам. председателя)	доктор химических наук	05.17.06
3.	Кузнецов Д.Н. (ученый секретарь)	кандидат химических наук	02.00.03
4.	Акопова Т.А.	доктор химических наук	05.17.06
5.	Атрощенко Ю.М.	доктор химических наук	02.00.03
6.	Беляев О.Ф.	доктор физико-математических наук	05.17.06
7.	Бокова Е.С.	доктор технических наук	05.17.06
8.	Волков В.А.	доктор химических наук	05.17.06
9.	Дружинина Т.В.	доктор химических наук	02.00.03
10.	Кардаш М.М.	доктор технических наук	05.17.06
11.	Карпухин А.А.	доктор технических наук	05.17.06
12.	Ковальчукова О.В.	доктор химических наук	02.00.03
13.	Наумова Ю.А.	доктор технических наук	05.17.06
14.	Неделькин В.И.	доктор химических наук	02.00.03
15.	Орлов В.Ю.	доктор химических наук	02.00.03
16.	Сафонов В.В.	доктор технических наук	05.17.06
17.	Скородумов В.Ф.	доктор физико-математических наук	05.17.06
18.	Старосотников А.М.	доктор химических наук	02.00.03
19.	Филатов Ю.Н.	доктор химических наук	05.17.06
20.	Шахкельдян И.В.	доктор химических наук	02.00.03

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.144.07, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени доктора наук.

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «20» декабря 2018 г., протокол № 24

О присуждении Корсакову Михаилу Константиновичу, гражданину Российской Федерации ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Сульфонамидные производные двуядерных азолсодержащих систем: синтез и свойства» в виде рукописи по специальности 02.00.03 – Органическая химия (химические науки), принята к защите «13» сентября 2018 года, протокол № 14, диссертационным советом Д 212.144.07, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, приказ о создании диссертационного совета от 14 октября 2013 г. № 654/нк).

Соискатель Корсаков Михаил Константинович, «30» августа 1981 года рождения. В 2003 году окончил Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по специальности «Химия».

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему: «Синтез и функционализация производных изоксазола» защитил в 2006 году в диссертационном совете, созданном на базе Ивановского государственного химико-технологического университета Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

В настоящее время работает в должности директора Центра трансфера фармацевтических технологий им. М.В. Дорогова в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре «Химии, теории и методики преподавания химии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и на кафедре «Органической химии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант - доктор химических наук профессор Дорогов Михаил Владимирович работал в должности заведующего кафедрой химии, теории и методики преподавания химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (скончался «11» марта 2016 года).

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Балакин Константин Валерьевич, гражданин РФ, и.о. заведующего кафедрой медицинской химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

доктор химических наук, профессор Анисимов Александр Владимирович, гражданин РФ, заведующий лабораторией гетероатомных соединений кафедры

химии нефти и органического катализа федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» Правительства Российской Федерации.

доктор химических наук, доцент Колобов Алексей Владиславович, гражданин РФ, проректор по научно-инновационной работе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации дали *положительные* отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет», город Санкт-Петербург, в своем *положительном* заключении, подписанном доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой органической химии Яковлевым Игорем Павловичем и утвержденном ректором, доктором фармацевтических наук, профессором Наркевичем Игорем Анатольевичем, указала, что диссертационная работа по содержанию, объему и уровню теоретических и экспериментальных исследований соответствует требованиям ВАК РФ п. 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842) и является завершенной научно-квалификационной работой, внесшей существенный вклад в развитие синтетической и теоретической органической и медицинской химии, а ее автор Корсаков Михаил Константинович заслуживает присвоения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия» (отзыв заслушан и одобрен на совместном заседании кафедры органической химии и отдела химического синтеза «16» ноября 2018 года, протокол № 4).

Соискатель имеет **51** опубликованную работу, из них **39** по теме диссертации, общим объёмом 16,4 п.л., в том числе **20** в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования

основных научных результатов диссертаций. Соискателем опубликовано **18** работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов, опубликована глава в монографии.

Все работы по теме диссертации написаны в соавторстве с научным консультантом и другими исследователями. Личный вклад соискателя составляет 75 % и заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе, интерпретации и обсуждении результатов, подготовке публикаций, формулировке выводов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Krasavin M., Korsakov M., Ronzhina O., Tuccinardi T., Kalinin S., Tanç M., Supuran C. T. Primary mono- and bis-sulfonamides obtained via regioselective sulfochlorination of N-arylpyrazoles: inhibition profile against a panel of human carbonic anhydrases // *J. Enz. Inhib. Med. Chem.* – 2017. – 32. – P. 920-934.

2. Ferraroni M., Luccarini L., Masini E., Korsakov M., Scozzafava A., Supuran C. T., Krasavin M. 1,3-Oxazole-based selective picomolar inhibitors of cytosolic human carbonic anhydrase II alleviate ocular hypertension in rabbits: potency is supported by X-ray crystallography of two leads // *Bioorg. Med. Chem.* – 2017. – 25. – P. 4560-4565

3. Krasavin M., Korsakov M., Zvonaryova Z., Semyonychev E., Tuccinardi T., Kalinin S., Tanç M., Supuran C. T. Human carbonic anhydrase inhibitory profile of mono- and bis-sulfonamides synthesized via a direct sulfochlorination of 3- and 4-(hetero)arylisoxazol-5-amine scaffolds // *Bioorg. Med. Chem.* – 2017. – 25. – P. 1914-1925.

4. Krasavin M., Korsakov M., Dorogov M., Tuccinardi T., Dedeoglu N., Supuran C.T. Probing the bipolar nature of the carbonic anhydrase active site: aromatic sulfonamides containing 1,3-oxazol-5-yl moiety as picomolar inhibitors of cytosolic ca I and ca II isoforms // *European Journal of Medicinal Chemistry.* - 2015. – Vol. 101. - P. 334-347.

5. Filimonov S.I., Korsakov M.K., Chirkova Zh.V., Abramov I.G., Stashina G.A., Firgang S.I., Kovygin Yu.A., Shikhaliev Kh.S. Condensation of 5-Amino-4-

arylpyrazoles with itaconic acid and maleic anhydride // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2013. - Т. 49. № 7. - С. 993-999

6. Filimonov S.I., Korsakov M.K., Dorogov M.V., Kravchenko D.V., Tkachenko S.E., Ivachtchenko A.V. Convenient synthesis of novel 5-substituted 3-Methylisoxazole-4-sulfonamides // Journal of Heterocyclic Chemistry. - 2006. - Т. 43. № 3. - С. 663-671.

На диссертацию и автореферат поступило **8** отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии.

В отзыве доктора химических наук Дарьина Дмитрия Викторовича, доцента лаборатории химической фармакологии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», в качестве замечаний отмечено отсутствие в автореферате данных о ингибирующей активности к карбоангидразам остальных полученных в работе соединений.

В отзыве доктора химических наук, профессора Шуталева Анатолия Дмитриевича, ведущего научного сотрудника ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН в качестве замечаний отмечено наличие опечаток и мелких недостатков редакционного характера. Так, например, диссертант для тиенильного радикала использует неверное название “тиофенильный” радикал (стр. 8, 9, 10, 32). Более того, этот же ошибочный термин присутствует даже в названиях двух публикаций диссертанта (статья и тезисы доклада, стр.35 и 37). Не точно утверждение: “... установлено методом масс-спектрометрии по образованию характерного радикала состава R_1CO ” (стр. 30). Странно звучит тезис: “в зависимости от задач получения заместителей” (стр. 29).

В отзыве доктора химических наук, профессора РАН Волчо Константина Петровича, главного научного сотрудника лаборатории физиологически активных веществ ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова» СО РАН, в качестве замечаний отмечено небольшое

количество недостатков редакционного характера. Было бы интересно увидеть в работе обсуждение других типов биологической активности полученных в работе соединений.

В отзыве доктора химических наук Кравченко Дмитрия Владимировича, генерального директора АО «Исследовательский институт химического разнообразия» заданы вопросы: проводилось ли исследование, какой из процессов – сульфохлорирование или дегидратация протекает первым в случае взаимодействия соединений 160 и 161 с хлорсульфоновой кислотой. Как объясняется деацилирование N-ацетильной группы в ходе взаимодействия соединений 120 с хлорсульфоновой кислотой.

В отзыве доктора химических наук Заварзина Игоря Викторовича, заведующего лабораторией химии стероидных соединений ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН в качестве замечаний отмечено неточности и опечатки, и не всегда уместные выражения, например, «общие алгоритмы синтеза» стр.4. Также следовало указывать нумерацию заместителей в верхнем регистре. На схемах 11, 23, 32, 49, 52 не указаны заместители R или приведены не полные данные о заместителях. Схемы 11-13 а также 14-16 можно было бы объединить и сделать более общие выводы о влиянии заместителей. Рецензент отмечает, что в разделе об исследовании биологической активности синтезированных азолсодержащих следовало бы указать программу, с помощью которой проводили моделирование, а также данные о лаборатории, в которой проводили эти исследования.

В отзыве доктора химических наук, профессора Пуцыкина Юрия Григорьевича, научно-технологического консультанта ООО «Агросинтез» в качестве замечаний отмечено не всегда удачное расположение формул в многочисленных схемах синтеза (20, 27, 50 и др.), а так же отсутствие информации на схемах по выходам описываемых продуктов, что затрудняет понимание материала. Следует отметить ряд опечаток и описок (стр. 4, 13, 14, 15, 17, 19, 20, 24, 25, 26, 27, 33, 34). Рецензент отмечает, что в работе не достаточно внимания уделено интересной и новой реакции рециклизации с образованием оксимов 36 и исследованию их реакционной способности.

В отзыве доктора химических наук Талышинского Рашида Мусаевича, ведущего научного сотрудника ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, РАН в качестве замечаний отмечено отсутствие какого-либо доказательства образования соединений 36 в схеме 5. В ряде схем (например, схемы 15, 30) не приведено соотношение образующихся изомерных продуктов реакции. В тексте имеется небольшое количество грамматических и орфографических ошибок.

Отзыв доктора химических наук, профессора Васильева Александра Викторовича, директора института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет» замечаний не содержит.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ и высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством научных публикаций, и позволяет определить научную и практическую значимость представленной диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны основы общей методологии дизайна и направленного синтеза сульфонамидных производных двудерных азолсодержащих молекулярных систем, являющихся универсальными строительными блоками в препаративной органической химии и потенциально позволяющих получать значительное структурное разнообразие перспективных биологически активных соединений;

предложены эффективные и технологически удобные методы синтеза разнообразных ранее недоступных функционально замещенных сульфохлоридов на основе двудерных азолсодержащих соединений взаимодействием их с хлорсульфоновой кислотой;

доказана высокая селективность и ингибирующая активность ряда сульфонамидных производных оксазолсодержащих соединений по отношению к карбоангидразе II.

введено в процесс доклинического исследования препарата для лечения глаукомы соединение-лидер по совокупности значений ингибирующей активности и селективности к серии изоформ карбоангидразы: 4-(2-метил-1,3-оксазол-5-ил)бензолсульфонамид.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана специфическая реакционная способность 1-арилпиразолов и N-(3-арил(гетарил)-изоксазол-5-ил)-ацетамидов в реакциях электрофильного замещения, обусловленная строением и взаимовлиянием входящих в двухатомную систему элементов структуры, и найдены условия селективного получения продуктов моно и дизамещения;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) **использованы** современные методы физико-химического анализа, такие как ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, в том числе корреляционная, масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия, элементный и рентгеноструктурный анализ;

изложена стратегии синтеза сульфонамидных производных двухатомных азолсодержащих молекулярных систем – потенциальных селективных ингибиторов карбоангидраз;

раскрыт синтетический потенциал 3-арензамещенных 4,5-дигидроазол-5-олов в реакции с хлорсульфоновой кислотой;

изучены синтетические подходы к получению сульфонамидных производных 5-арил(гетарил)замещенных азолов и выявлены особенности и закономерности протекания электрофильного замещения при сульфохлорировании, связанные со строением субстратов;

проведена модернизация подходов к конструированию сульфонамидных производных 3,5-диметил-4-арил(гетарил)изоксазолов, 1-арилпиразолов, 5-арил(гетарил)азолкарбоксамидов и 3-арил-6-пиразол-1-ил-пиридазинов, дающих возможность получения широкого структурного разнообразия;

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

разработаны и внедрены в лабораторную практику новые методы синтеза сульфохлоридов на основе двуядерных азолсодержащих соединений и предложены подходы к их дальнейшей функционализации. Разработаны методы ацилирования 3-арил(гетарил)-изоксазол-5-иламинов карбоновыми кислотами и сульфамидирования 3-арил(гетарил)-изоксазол-5-иламинов сульфохлоридами с использованием гидрида натрия. Внедрен в практику новый подход к синтезу 3,5-диметил-4-арил(гетарил)изоксазолов на основе соответствующих ароматических и гетероциклических альдегидов.

определены условия для селективного моно- и дизамещения при взаимодействии двуядерных азолсодержащих соединений с хлорсульфоновой кислотой. Для случая неселективного протекания процесса сульфохлорирования описаны методы разделения изомерных продуктов реакции.

создан высокоактивный ингибитор карбоангидразы II - кандидат в лекарственные средства для лечения глаукомы.

представлены требования к структурным параметрам молекул, перспективных для создания селективных ингибиторов карбоангидразы II.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании и с использованием доступных реактивов, что обеспечивает получение надежных и воспроизводимых результатов. Состав и структура синтезированных соединений подтверждена данными ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, ВЭЖХ-масс-спектрометрии, элементного анализа;

теория построена на известных научных знаниях о методах синтеза гетероциклических молекулярных систем и их свойств, закономерностях электрофильного замещения и механизмах реакции сульфохлорирования, взаимосвязи строения и свойств биологически активных соединений, медицинской химии и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации и данными работ других авторов по схожей тематике;

идея базируется на обобщении и анализе литературных данных по методам синтеза и функционализации сульфопроизводных азолов и двуядерных азолсодержащих молекулярных систем, а так же их применению;

установлено совпадение результатов, полученных в работе при получении сульфопроизводных двуядерных азолсодержащих соединений с помощью хлорсульфоновой кислоты, с известными данными по тематике сульфохлорирования других многоядерных гетероциклических соединений;

использованы ранее полученные результаты систематических исследований, осуществленных на кафедре Химии, теории и методики преподавания химии Ярославского государственного педагогического университета им. К.Д. Ушинского, посвященные конструированию сульфонамидных производных гетероциклических соединений; современные методики исследования, планирования эксперимента и обработки и анализа информации;

достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их согласованностью;

выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о механизмах и закономерностях реакции электрофильного замещения, а так же методологией поиска новых перспективных лекарственных средств.

Личный вклад соискателя состоит в создании концепции и стратегии синтеза сульфонамидных производных двуядерных азолсодержащих соединений, постановке целей и конкретных задач, планировании и проведении основных исследований, анализе и обобщении результатов экспериментальных исследований. Диссертант так же осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненной работе.

Диссертационный совет рекомендует использовать полученные в диссертационной работе научные и практические результаты при разработке новых гетероциклических сульфохлоридов и сульфонамиднов в образовательных и научно-исследовательских организациях РФ, занимающихся исследованиями в

области тонкого органического синтеза, поиска биологически активных соединений и создания новых лекарственных средств в Санкт-петербургском государственном университете, Санкт-петербургском государственном техническом университете, Санкт-Петербургском химико-фармацевтическом университете, Волгоградском государственном медицинском университете, Южном федеральном университете, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Казанском (Приволжском) федеральном университете, АО «Исследовательский институт химического разнообразия», АО «Р-Фарм». Материалы диссертации могут быть использованы в лекционных курсах по органической химии, химии и технологии тонкого органического синтеза, медицинской химии.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия в части формулы специальности: п.1 установление структуры и исследование реакционной способности органических соединений; п.2. направленный синтез соединений с полезными свойствами или новыми структурами. В части области исследований: п.1.Выделение и очистка новых соединений; п.3 Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; п.7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство» и п. 8 Моделирование структур и свойств биологически активных веществ.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, результат которой можно квалифицировать как научное достижение, заключающееся в разработке общих алгоритмов синтеза сульфохлоридов на основе двуядерных азолсодержащих соединений, являющихся эффективными билдинг-блоками, используемыми при дизайне структурно разнообразных органических

соединений с высоким уровнем биологической активности, и использующихся при создании перспективных лекарственных средств.

По актуальности, новизне, содержанию, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.).

На заседании «20» декабря 2018 года, протокол № 24, диссертационный совет принял решение присудить Корсакову Михаилу Константиновичу ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия (химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **8** докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **22** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – **20**, против присуждения учёной степени – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.144.07

доктор химических наук, профессор



Кобраков К.И.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.144.07

кандидат химических наук, доцент

Кузнецов Д.Н.

20 декабря 2018 г.