



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция**

Устойчивость комплексных ионов





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

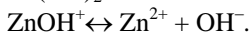
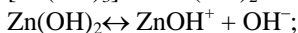
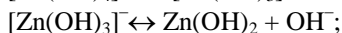
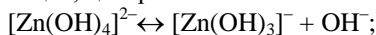
Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Как отмечалось ранее, химическая связь между внешней и внутренней сферами комплекса – ионная, а связи центрального атома с лигандами внутренней сферы – ковалентные. Вследствие этой особенности комплексные соединения диссоциируют двояко:

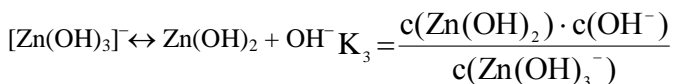
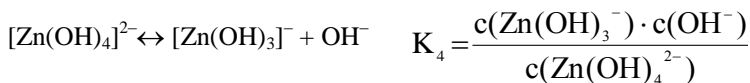
На ионы внешней сферы и комплексный ион диссоциирует как *сильный электролит*, и такую диссоциацию называют *первичной диссоциацией* комплексного соединения:

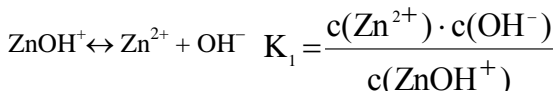
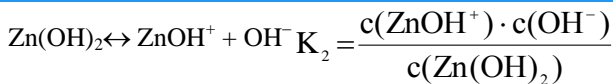


Диссоциация внутренней сферы комплексного соединения протекает по *типу слабого электролита*, причем ступенчато; этот процесс называется *вторичной диссоциацией* комплексного соединения. Таким образом, вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами:



Диссоциация комплексных ионов, как и диссоциация других слабых электролитов, характеризуется константой равновесия. В рассматриваемом случае константа равновесия называется *константой нестойкости* комплексного соединения. Чем менее устойчив комплекс, тем больше его константа нестойкости. Каждой ступени вторичной диссоциации соответствует своя константа нестойкости:





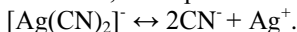
Суммарному процессу $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$ соответствует общая константа нестойкости $K_{\text{общ}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^4(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn(OH)}_4^{2-})}$.

Очевидно, что $K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$.

Величина, обратная константе нестойкости, называется *константой устойчивости комплекса*: $K_{\text{общ.уст.}} = 1/K_{\text{общ.нест.}}$.

$K_{1\text{уст.}} = 1/K_{1\text{нест.}}$; $K_{2\text{уст.}} = 1/K_{2\text{нест.}}$; $K_{3\text{уст.}} = 1/K_{3\text{нест.}}$; $K_{4\text{уст.}} = 1/K_{4\text{нест.}}$.

Чем более устойчив комплекс, тем больше константа устойчивости. Константы нестойкости и устойчивости приводят в справочниках. С помощью справочных таблиц можно определить, какие комплексы наиболее характерны для заданных катионов, а также уточнить координационное число комплексообразователя (по числу ступенчатых констант). Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.

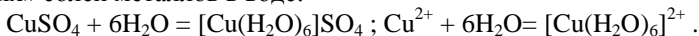


Выражение константы нестойкости комплексного иона:

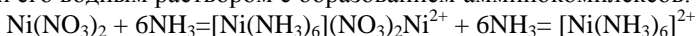
$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag(CN)}_2]^-} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

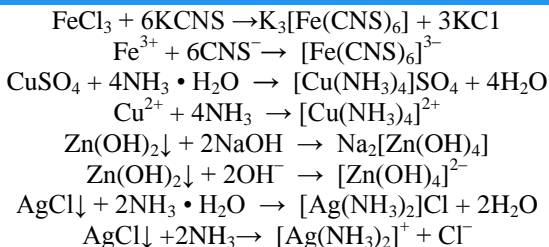
Образование и разрушение комплексов

Аквакомплексы образуются при растворении большинства «протых» солей металлов в воде:



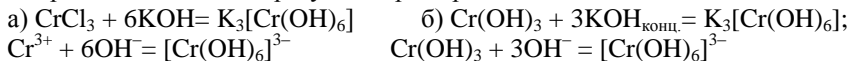
Соединения многих d-элементов способны взаимодействовать с аммиаком или его водным раствором с образованием аминоккомплексов:



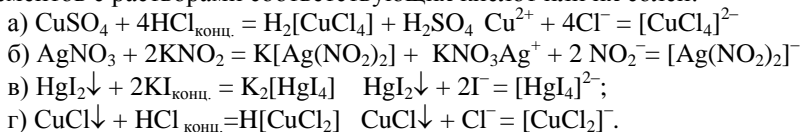


Примечание: аммиачные комплексы Fe^{2+} и Fe^{3+} не существуют и не образуются в водных растворах. При действии на соли железа аммиаком выделяются малорастворимые гидроксиды. Эту особенность часто используют для разделения железа и других металлов, способных образовать растворимые аминоккомплексы.

Гидроксокомплексы образуют *амфотерные* металлы:

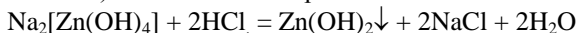


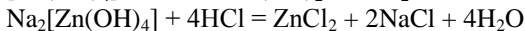
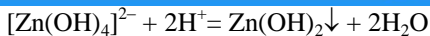
Ацидокомплексы можно получить в результате реакции соединений d-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:



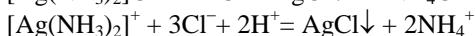
Вследствие того, что комплексный ион относится к слабым электролитам, для его разрушения необходимо, чтобы в качестве продукта реакции образовался ещё более слабый (или малорастворимый) электролит. Строго говоря, большинство таких превращений относится к равновесным. Вследствие этого без количественной характеристики конкурирующих реакций (константы ионно-молекулярного равновесия) определить преимущественное направление реакции довольно сложно.

В то же время, некоторые из этих протекают практически необратимо и прогнозируются на качественном уровне. Например, все гидроксокомплексы легко разрушаются при добавлении кислот, вследствие связывания лигандов (ионов OH^-) с ионами H^+ с образованием слабейшего электролита – H_2O .

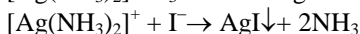
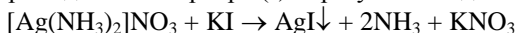




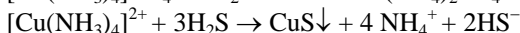
Большинство аминоккомплексов d- металлов 4 периода разрушается при добавлении избытка кислот; при этом ионы H^+ связывают молекулы NH_3 , образуя более слабый электролит – ионы $[\text{NH}_4]^+$ ($K_{\text{нест.}[\text{NH}_4]^+} = 5,6 \cdot 10^{-10}$).



Комплекс можно также разрушить, связав ионы внутренней сферы в малорастворимое соединение. Так, при добавлении иодида калия к раствору нитрата диаминсеребра (I) образуется осадок иодида серебра:

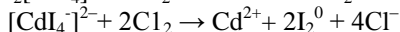
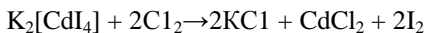


Возможно комбинированное разрушение комплекса вследствие более прочного связывания и центрального атома, и лигандов одновременно:

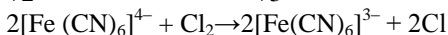


Разрушение или трансформация комплексного соединения в результате окислительно-восстановительных превращений:

- лиганда:

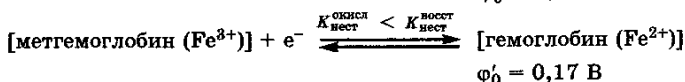
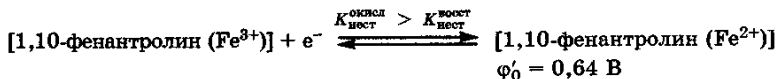
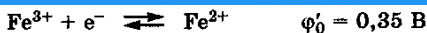


- комплексообразователя: $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl}$



Процесс комплексообразования сильно влияет на величины восстановительных потенциалов катионов d-металлов. Если восстановленная форма катиона металла образует с данным лигандом более устойчивый комплекс, чем его окисленная форма, то потенциал возрастает. Снижение потенциала происходит, когда более устойчивый комплекс образует окисленная форма. Иллюстрацией сказанному являются следующие данные.





Эти особенности окислительно-восстановительных свойств ионов "металлов жизни" в биоконплексах очень важны для понимания биохимических процессов, протекающих при их участии.

Кислотно-основные свойства комплексных соединений. Комплексные соединения могут проявлять кислотно-основные свойства за счет ионов H⁺ и OH⁻ внешней сферы:



основания: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^-$ и, кроме того, за счет диссоциации их лигандов. Последнее особенно характерно для природных комплексов, содержащих белки, которые, как известно, являются амфолитами.

Например, гемоглобин (Hhb) или оксигемоглобин (HhbO₂) проявляют кислотные свойства за счет кислотных групп белка глобина, являющегося лигандом $\text{Hhb} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Hb}^-$; $\text{HhbO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HbO}_2^-$

В то же время анион гемоглобина за счет аминокрупп белка глобина проявляет основные свойства и поэтому связывает кислотный оксид CO₂ с образованием аниона карбаминогемоглобина (HbCO₂)⁻: $\text{CO}_2 + \text{Hb}^- \leftrightarrow (\text{HbCb}_2)^-$

С помощью этого соединения CO₂ транспортируется из тканей в легкие, где, вступая в реакцию с более сильной кислотой оксигемоглобином, превращается в слабую нестойкую кислоту HhbCO₂, распадающуюся на гемоглобин с выделением CO₂: $(\text{HbCO}_2)^- + \text{HhbO}_2 \leftrightarrow \text{HbO}_2 + \text{Hhb} + \text{CO}_2 \uparrow$

Кислотно-основные свойства лигандов, связанных с комплексообразователем, часто выражены более ярко, чем кислотно-основные свойства свободных лигандов.

Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС

В представлениях МВС ковалентные химические связи внутренней сферы, между центральным атомом и лигандами, образуются по донорно-





акцепторному механизму, в результате перекрывания вакантных валентных орбиталей комплексообразователя с орбиталями лигандов, имеющих неподеленные электронные пары (рис. 5.1.).

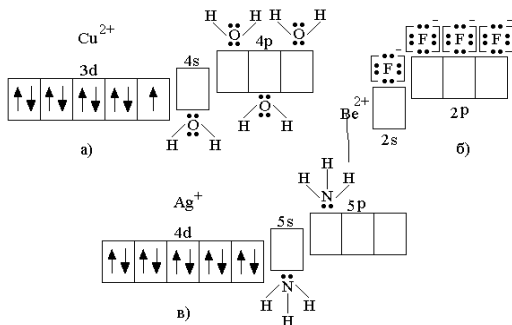


Рис.5.1.. Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов: а) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; б) $[BeF_4]^{2-}$; в) $[Ag(NH_3)_2]^+$

Пространственная геометрия внутренней сферы комплексов определяется валентными орбиталями центрального атома (комплексообразователя). Так, например, из рис. 13 видно, что в образовании $[Ag(NH_3)_2]^+$ задействованы две орбитали Ag^+ , одна из них s - , другая – p -орбиталь. Для того, чтобы связи с NH_3 были равными по энергии, необходима sp -гибридизация этих орбиталей, вследствие этого ион $Ag(NH_3)_2^+$ имеет линейное строение. При образовании $[Zn(OH)_4]^{2-}$ задействованы четыре вакантные орбитали цинка, одна s -типа и три – p -типа. Для равноценности образуемых связей необходима sp^3 -гибридизация, вследствие этого ион должен иметь тетраэдрическую геометрию(рис.5.2.).

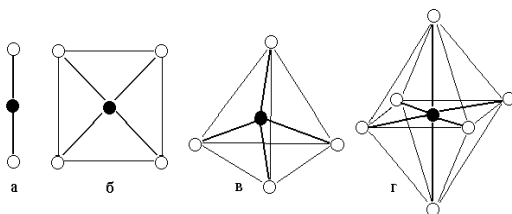


Рис. 5.2. Геометрия комплексных ионов: а) координационное число комплексообразователя равно 2; б) и в) координационное число комплексообразователя равно 4; г) координационное число комплексообразователя равно 6





Однако есть некоторые особенности применения МВС к координационным соединениям. Например, исходя из строения валентного уровня иона Fe^{3+} , можно предположить, что в образовании комплексов $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ будут задействованы одна *s*-орбиталь, три *p*-орбитали и две *d*-орбитали. Тип гибридизации – sp^3d^2 и, соответственно, структура комплексов – октаэдр. Кроме того, можно предположить, что при наличии неспаренных электронов $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ эти комплексы должны быть парамагнитными. На самом деле и $[\text{FeF}_6]^{3-}$, и $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ имеют октаэдрическую структуру и оба – парамагнитные. Однако, магнетизм $[\text{FeF}_6]^{3-}$ соответствует наличию пяти неспаренных электронов, а $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ – только одного. Как это можно объяснить в рамках МВС?

Если в образовании связей с лигандами участвуют орбитали только внешнего валентного уровня центрального атома, то такие комплексы называют внешнеорбитальными или высокоспиновыми ($[\text{FeF}_6]^{3-}$). Если в образовании связей центрального атома с лигандами участвуют кроме *s*-, *p*-орбиталей внешнего, *d*-орбитали предвнешнего уровня, то такие комплексы называют внутриорбитальными или низкоспиновыми.

Как может реализоваться последний вариант, если в нормальном (невозбужденном) состоянии все 3*d*-орбитали Fe^{3+} заняты электронами (в соответствии с правилом Гунда)? Можно предположить, что в комплексах, подобных $[\text{FeCN}_6]^{3-}$, часть внутренних *d*-орбиталей могут стать вакантными в результате спаривания электронов. При этом увеличивается энергия межэлектронного отталкивания электронов, но освобождаются для образования более прочных связей орбитали, расположенные ближе к ядру (длина связи будет меньшей). По-видимому, такой вариант возбуждения Fe^{3+} и реализуется при образовании $[\text{FeCN}_6]^{3-}$. Таким образом, изложенные выше представления МВС позволяют объяснить, но не предсказать различие в свойствах комплексов $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{FeCN}_6]^{3-}$. Остается открытым и вопрос о том, как связана вероятность образования внутри- или внешнесферного комплекса с особенностями электронного строения комплексообразователя и природой лигандов? Кроме того, МВС не позволяет объяснить еще одно: Почему большинство соединений *d*-металлов окрашенные, а *s*-, *p*-металлов – бесцветные?

В связи с этим потребовались дополнительные, специфические для комплексов, модели химической связи. Современная теория строения комплексов,





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ных соединений использует положения квантовой химии. При этом для объяснения и расчета химической связи в комплексах применяется несколько квантово-химических методов.

По методу валентных связей предполагается, что между лигандами и комплексообразователем образуется донорно-акцепторная связь за счет пар электронов, поставляемых лигандами. С помощью этого метода было объяснено строение и многие свойства (в том числе и магнитные) большого числа комплексных соединений. Однако этот метод приближенный и мало пригоден для расчета энергии связи и других характеристик комплексных соединений.

Теория кристаллического поля (ТКП)

Теория кристаллического поля основана на электростатической модели и рассматривает изменения в электронных оболочках иона-комплексообразователя, происходящие под действием лигандов. Теория кристаллического поля первоначально была разработана для объяснения состояния ионов в кристаллах (отсюда ее название) и затем была перенесена на комплексы, в которых ионы так же, как и в кристаллах, окружены соседними частицами. В применении к комплексным соединениям эта теория рассматривает действие кристаллического поля (поля лигандов) на d -орбитали иона-комплексообразователя. В свободном атоме или ионе комплексообразователя энергии всех d -электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы, т. е. эти электроны занимают один энергетический уровень. В комплексе положительный ион-комплексообразователь окружен лигандами, которые могут быть или отрицательными ионами, или полярными молекулами, которые обращены к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между электронами d -орбиталей иона-комплексообразователя и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, которые увеличивают энергию d -электронов. При этом электростатическое воздействие лигандов на различные d -орбитали неодинаково, так как поле лигандов не обладает сферической симметрией. Поэтому энергия электронов на d -орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на d -орбиталях, удаленных от лигандов, меньше; в результате под действием поля лигандов происходит расщепление энергетических уровней





d-орбиталей. На рис. 5.3. показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом окружении иона-комплексообразователя.

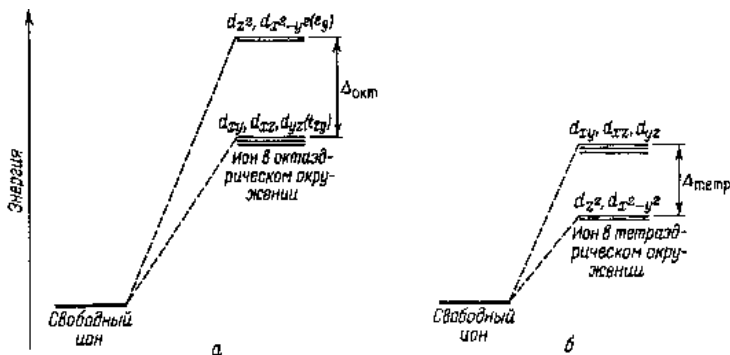


Рис. 5.3. Энергетическая диаграмма расщепления d-уровня электронов в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) окружении комплексообразователя лигандами.

Энергия расщепления Δ может быть рассчитана теоретически методами квантовой механики и определена экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений. Теория кристаллического поля объясняет хорошо известный химикам факт, что ионы d-элементов вставных декад окрашены, а ионы, имеющие электронную конфигурацию благородных газов (ионы s- и p-элементов), бесцветны. В ионах d-элементов происходит расщепление энергетических уровней валентных электронов в поле лигандов; наоборот, воздействие всех лигандов на s- и p- орбитали одинаково и в этом случае расщепление уровней отсутствует. Становится также понятным, почему ионы Cu^+ бесцветны, тогда как ионы Cu^{2+} окрашены: ион Cu^+ имеет конфигурацию d^{10} , в нем заполнены все d-орбитали, поэтому переходы электронов с одной d-орбитали на другую невозможны, у иона $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ одна d-орбиталь свободна. По той же причине бесцветны имеющие электронную конфигурацию d^{10} ионы Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} .

Как уже указывалось, энергия Δ , характеризующая силу создаваемого лигандами поля, зависит от природы лигандов. Энергия расщепления Δ компенсируется более прочной структурой комплексного иона. Влияние лигандов на

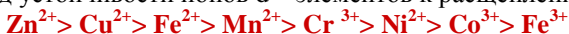




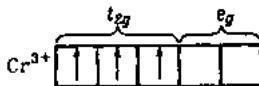
ионы d – элементов определяется *спектрохимическим рядом*. Изучение спектров комплексных соединений, позволившее определить значения Δ , показало, что лиганды могут быть расположены в порядке убывания силы кристаллического поля в следующий ряд:



Ряд устойчивости ионов d – элементов к расщеплению.



Если число d-электронов у комплексообразователя не превышает число d-орбиталей с низкой энергией, то электроны располагаются на этих орбиталях. Например, три d-электрона иона Cr^{3+} в октаэдрическом поле занимают три d-орбитали с низкой энергией:



Благодаря такой электронной конфигурации комплексы трехвалентного хрома очень прочны, так как электроны t_{2g}-орбиталей располагаются между лигандами и слабо экранируют заряд ядра хрома. Этим объясняется то, что комплексов Cr^{3+} известно очень много.

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается совмещенное лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексных соединений иона металла с каждым из лигандов оказываются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для соединений с одинаковым координационным числом. Пример конкуренции за ион металла. В растворе присутствуют ионы цинка, аммиак, цианид-ионы. Ион цинка способен образовывать кроме аквакомплекса $[Zn(H_2O)_4]$, аммиачный комплекс $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и цианидный комплекс $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Поскольку каждый из присутствующих в данном растворе лигандов является монодентатным, а цинк во всех трёх комплексных ионах имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнить непосредственно по константам. В живом организме постоянно происходит образование и разрушение жизненно необходимых биок комплексов $[M_B L_B]$,





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



построенных из катионов "металлов жизни", или биометаллов (M_B) и биолигандов (L_B): $M_B + L_B \leftrightarrow [M_B L_B]$

При этом за счёт обмена с окружающей средой поддерживается на определённом уровне концентрация участвующих в этом равновесии в ту или иную сторону, что приводит к изменениям в метаболизме организма вплоть до патологических. Нарушение металлолигандного баланса происходит по разным причинам:

- долговременное непоступление в организм катионов биометаллов (M_B).
- поступление катионов биометаллов в значительно больших количествах, чем необходимо для жизнедеятельности.

Эффективность донорно-акцепторного взаимодействия лиганда и комплексообразователя, а следовательно, и прочность связи между ними определяются их *поляризуемостью*, т. е. способностью трансформировать свои электронные оболочки под внешним воздействием. По этому признаку реагенты подразделяются на "жесткие", или малополяризуемые, и "мягкие" - легкополяризуемые. Поляризуемость атома, молекулы или иона прежде всего зависит от размера молекулы и числа электронных слоев. Чем меньше радиус и число электронов у частицы, тем менее она поляризуема. Частицы с большим радиусом и большим числом электронов, наоборот, легко поляризуются. По этим признакам можно расположить в ряд комплексообразователи и лиганды, участвующие в процессах метаболизма:

В соответствии с общим принципом "подобное в подобном" и спецификой донорно-акцепторного взаимодействия наиболее прочная и устойчивая к диссоциации ковалентная связь возникает между мягкими комплексообразователями и мягкими лигандами. С учетом того что белки, включая ферменты, содержат мягкие легкополяризуемые группы $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{SH}$, становится понятным, почему все "металлы жизни", относящиеся к d-элементам, в организме встречаются практически только в виде комплексов с биосубстратами. С другой стороны, ясно, почему катионы тяжелых металлов Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} сильно токсичны. Эти катионы очень "мягкие", особенно катион Hg^{2+} , и поэтому они активно образуют прочные комплексы с жизненно важными белоксодержащими субстратами, нарушая их метаболизм. Склонностью к комплексообразованию объясняется также токсичность цианидов, так как анион CN^- - очень мягкий лиганд - активно взаимодействует с катионами d-металлов в комплексах, замещая в них биосубстраты и тем самым инактиви-





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



руя эти биокомплексы. Катионы Na^+ и K^+ вследствие своей жесткости практически не образуют устойчивых комплексов с биосубстратами и в физиологических средах находятся в основном в виде гидратированных ионов. Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} способны образовывать достаточно устойчивые комплексы с белками, и поэтому в физиологических средах они встречаются как в ионизованном, так и в связанном состоянии (в виде комплексов с белками, а также нерастворимых солей - фосфатов, оксалатов и уратов).

Таким образом, прочность и устойчивость к диссоциации ковалентной связи между комплексообразователем и лигандами зависит от их природы, и прежде всего от способности вызывать и проявлять поляризуемость.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
3. Коровин, Н. В. Общая химия:учебник для технических направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2005. – 557 с.:ил.
4. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
5. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
6. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
7. Химия: учебно-методический комплекс: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с.
8. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная

1. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
2. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
3. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
4. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 2005. –388 с.
5. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Университетское, 1996. – 560 с.
6. Улиг, Г.Г., Ревин Р.У. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У.Ревин. –Л.: Химия, 1989. –456 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Составители

Поддубная Ольга Владимировна

Ковалева Ирина Владимировна

Мохова Елена Владимировна

Седнев Константин Викторович

Шагитова Марина Николаевна

