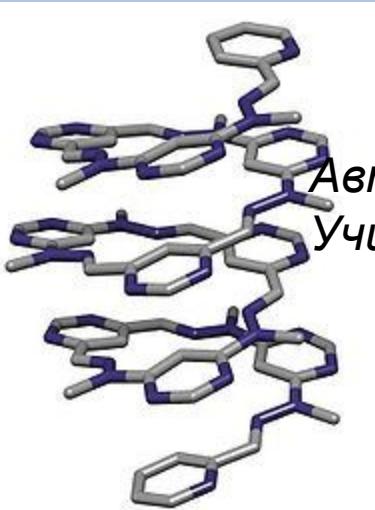
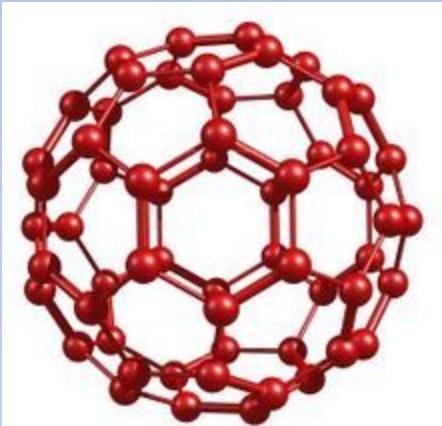


Нанотехнологии в химии

Авторы: Гиндулин Динар Лысов Евгений 11а
Учитель химии: Воронко Альфия Набиулловна



Уфа -



Содержание

- Введение
- Цель
- Краткая история развития нанотехнологии
- Определения
- Методы исследования
- Технологии получения:
 - 1) «Сверху вниз»
 - 2) «Снизу вверх»
 - а) Химическая конденсация паров
 - б) Жидкофазное восстановление
 - в) Радиополиз
- Объекты исследования:
 - 1) Углеродные нанотрубки
 - 2) Фуллерены
 - 3) Графен
 - 4) Нанокристаллы
 - 5) Аэрогель
 - 6) Наноаккумуляторы
 - 7) Самоочищающиеся поверхности на основе эффекта лотоса
- Супрамолекулярная химия
- Применение нанотехнологии в химии
- Применение нанотехнологии в биологии и медицине
- Заключение
- Выводы
- Использованная литература

Введение

В 1751 г. М.В. Ломоносов в своем знаменитом “Слове о пользе химии” писал: “Широко распределяет химия руки свои в дела человеческие. Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся - везде обращаются перед очами нашими успехи ее применения”.

Современная химия настолько крупная отрасль естествознания, что многие из ее разделов являются самостоятельными, хотя и тесно взаимосвязанными научными дисциплинами.

Мы все чаще слышим слова нанонаука, нанотехнология, наноструктурированные материалы и объекты. Отчасти они уже вошли в повседневную жизнь, ими обозначают приоритетные направления научно-технической политики в развитых странах.

Актуальность исследования тесно связана не только с ее злободневностью, но и с ее малоизученностью и необходимостью восполнения недостающей научной информации, т. к. нанотехнология - это современная наука, которая не стоит на месте. В практическом аспекте нанотехнологии - это технологии производства устройств и их компонентов, необходимых для создания, обработки и манипуляции атомами, молекулами и частицами. Сейчас нет ни одной технологии, в которой бы не использовались нанотехнологии. А использование в нанотехнологии передовых научных результатов позволяет относить её к высоким технологиям.



Цель

Цель данной работы – раскрыть понятие нанотехнологии, изучить химические основы этого направления науки. Для достижения цели необходимо решить ряд задач:

- 1.Изучить историю возникновения нанотехнологии
- 2.Дать определение нанотехнологии
- 3.Определить область нанотехнологии
- 4.Изучить основные задачи нанотехнологии
- 5.Рассмотреть основные технологии получения нанообъектов
- 6.Изучить применении нанотехнологии в химии, биологии, медицине
- 7.Определить значение химии в процессе развития нанотехнологии



Краткая история развития нанотехнологии

Впервые это научное направление обозначил Нобелевский лауреат по физике *Ричард Фейнман* в своей лекции с образным названием «внизу полным-полно места», прочитанной **в 1969 году**, в которой он обосновал практически неограниченные перспективы материалов и устройств, построенных на частицах с размерами, соизмеримыми с размерами единичных атомов или молекул, а интенсивное развитие этого направления уже в настоящее время привело к целому ряду открытий в естествознании и технологии.

В 1983 году один из пионеров наноразмерных компьютеров Ф. Картер предсказал, что микроэлектронные интегральные схемы пересекут нанометровую границу около 2020 года. Однако **начало практической нанотехнологии** было ознаменовано изобретением **в 1982 году** сканирующего тунNELьного микроскопа (СТМ). Так, с помощью СТМ оказалось возможным перемещение индивидуальных атомов и молекулярных фрагментов по поверхности подложки в заранее определенные места.



Определения

- **Нано** (обозначение н или n) — одна миллиардная часть единого целого. Дольная приставка в системе единиц СИ, означающая множитель 10^{-9} (одна миллиардная).
- **Нанометр** (нм, nm) — единица измерения длины в метрической системе, равная одной миллиардной части метра (т.е. 10^{-9} метра). Устаревшее название — миллимикрон (10^{-3} микрона; обозначения: ммк, тμ)
- **Нанотехнология** — междисциплинарная область фундаментальной и прикладной науки и техники, имеющая дело с совокупностью теоретического обоснования, практических методов исследования, анализа и синтеза, методов применения и создания объектов путём контролируемого манипулирования отдельными атомами, молекулами и компонентами с размерами от 1 до 100 нм (в одном или нескольких направлениях).
- **Наноматериалы** - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых, хотя бы в одном измерении, не превышают 100 нм, и, вследствие чего, обладающие функциональными и эксплу



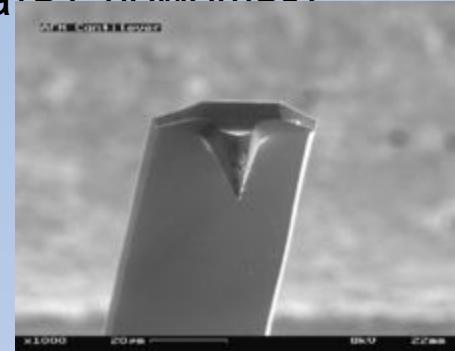
Нанотехнология - междисциплинарная наука, для проведения научных исследований используют множество методов «классических» наук: биологии, химии, физики. Однако есть и более новый, специфичный для данной науки метод- сканирующая зондовая микроскопия.

Работа сканирующего зондового микроскопа основана на взаимодействии поверхности образца с зондом (кантилевер, игла или оптический зонд). При малом

расстоянии между поверхностью и образцом действие сил взаимодействия (отталкивания, притяжения, и других сил) и проявление различных эффектов (например, туннелирование электронов) можно зафиксировать с помощью современных средств регистрации.

Основные типы сканирующих зондовых микроскопов:

- Сканирующий атомно-силовой микроскоп
- Сканирующий туннельный микроскоп
- Ближнепольный оптический микроскоп



Кантилевер в сканирующем электронном микроскопе (увеличение 1000×)



Технологии получения

Для решения ряда проблем – электроники, биологии, химии – больших размеров объектов не требуется, напротив, уменьшение размеров в электронике не только позволило решить те же самые задачи, но и значительно улучшил практически все характеристики изделий, причем в ряде областей науки и техники уменьшение размеров является необходимым условием решения проблем.

Технологии, используемые для этого, можно грубо разделить на две части. В ряде случаев нанообъекты можно получать из большой заготовки, путем удаления лишнего материала. Такие технологии иногда называют «сверху вниз». Примером таких технологий являются применение тонкого перемола (сухого и тонкого) материала, обкалывание, отпиливание и т.д.



Второй вид, называемый технологиями «снизу вверх», подразумевает получение объектов из отдельных атомов, например проведение в растворе химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или труднорастворимых веществ (различные типы реакций: гидролиз, окисление, восстановление, нейтрализацию); методы молекулярно-лучевой эпитаксии через трафарет, самосборка за счет поверхностной диффузии, сборка нужной конфигурации из отдельных атомов с помощью сканирующего тунNELьного микроскопа.



«Сверху вниз»

Это в основном физические методы получения наноматериалов:

- Плазменное напыление: плазменное, анодное, магнетронное и т.д.
- Ионно-лучевая эпитаксия
- Газофазное компактирование
- Методы лазерного испарения
- Контролируемая кристаллизация
- Диспергирование и измельчение
- Пластическая деформация

Например, в установке **плазменного осаждения** в зону плазмы вместе с инертным газом – носителем вводятся соединения металла. В зоне плазмы контактируют с органическим мономером и образуют стабилизированные полимером наночастицы оксидов, нитридов, карбидов металла.

При **газофазном** получении наноматериалов частицы металлов из тигля – испарителя направляются на фильтр, с которого они удаляются потоком газа. В результате **компактирования** – укрупнения наночастиц возможно серийное получение нанопористых материалов.

В случае использования **лазерного испарения** для нанесения покрытия на различные частицы используются лазеры, работающие в импульсном или непрерывном режимах. При этом лазерный луч высокой интенсивности падает на металлический стержень, вызывая испарение атомов с поверхности металла, которые уносятся потоком гелия через сопла. Расширение этого потока в вакуум приводит к его охлаждению и образованию кластеров атомов (наночастиц) металла.

Наноматериалы можно получать и модернизованным **методом Вернейля**, когда сверхлегкий порошок («пудра») обрабатываемого материала пропускается через факел из горючего газа (водородно-кислородное пламя), или плазму безэлектродного высокочастотного или электродного разрядов. В пламене образуются наночастицы оксидов металлов, которые в виде осаждаются на охлаждаемой подложке. На базе такой технологии уже имеются покрытия, резко увеличивающие износостойкость режущих поверхностей, их



«Снизу вверх»

К основным химическим методам получения наноматериалов относятся следующие:

- Химическая конденсация паров
- Жидкофазное восстановление
- Радиолиз
- Матричный синтез

Химическая конденсация паров. На начальном этапе исходное вещество испаряют, применяя подходящие методы нагрева. Пары вещества разбавляют большим избытком потока инертного газа. Обычно используют аргон или ксенон. Полученную парогазовую смесь направляют на поверхность образа (подложку), охлажденную до низких температур.

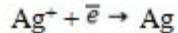
Формирование наночастиц на поверхности подложки является неравновесным процессом и зависит от ряда факторов: температуры подложки, скорости конденсации и т.д. получение наночастиц методом соконденсации нескольких веществ на охлаждаемой поверхности позволяет легко вводить в их состав различные добавки, а в процессе контролируемого нагрева, увеличивая подвижность наночастиц, осуществлять ряд новых и необычных синтезов.



Жидкофазное восстановление

Жидкофазное восстановление. Химические восстановления зависят как от природы пары восстановитель-окислитель, так и от их концентрации, pH среды, температуры, свойств растворителя. В качестве восстановителей ионов металлов чаще всего используют – борогидриды (например, NaBH_4), алюмогидриды, соли щавелевой и винной кислот, формальдегид.

Наночастицы серебра (Ag) размером менее 5 нм получены восстановлением азотнокислого серебра (AgNO_3) борогидридом натрия (NaBH_4) при смешивании соответствующих растворов в определенном температурном режиме:



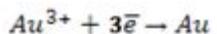
Перспективной разновидностью вышеприведенного метода является **электрохимическое восстановление**. Электрохимическое восстановление металлов позволяет, изменяя параметры электродных процессов, в широких пределах варьировать свойства получаемых нанокластеров.

Например, при катодном восстановлении металлов:



На платиновых катодах могут образовываться сферические наночастицы металлов, а на катодах из алюминия формируются наноразмерные пленки.

Для контроля процессов формирования и стабилизации наночастиц **используют молекулы органических веществ больших размеров – макромолекулы**. Их можно рассматривать как нанореакторы, позволяющие синтезировать наночастицы требуемых размеров и формы. Макромолекулы – органические молекулы с высокой молекулярной массой, объемной и развитленной структурой, наличием активных концевых групп. Примером восстановления ионов металлов в нанореакторах с макромолекулами является получение наночастиц золота из водного раствора золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 :



Восстановитель – борогидрит натрия, макромолекула – полиамидоамин с концевыми первичными и третичными аминогруппами. При контролируемом синтезе получены наночастицы золота размером от 2 до 6 нм различной формы.



Радиолиз

Радиолиз. Синтез наночастиц при радиолизе заключается в воздействии на систему частиц и излучений высоких энергий, более 100 эВ. Вариантом радиолиза является фотолиз с энергиями облучения примерно 60 эВ. При радиолизе в системах генерируются свободные электроны и радикалы. Так, в водных растворах при облучении из молекулы воды получаются гидратированные электроны и радикалы водорода и гидроксила:



Электроны и радикалы при взаимодействии с исходным веществом образуют наночастицы. Радиолиз имеет ряд существенных преимуществ перед химическим восстановлением. Радиолиз возможен как в жидких, так и в твердых системах в широком температурном интервале; получаемые наночастицы имеют существенно меньше примесей других веществ и меньший разброс по размерам. Соответственно, качество получаемых наноматериалов повышается.

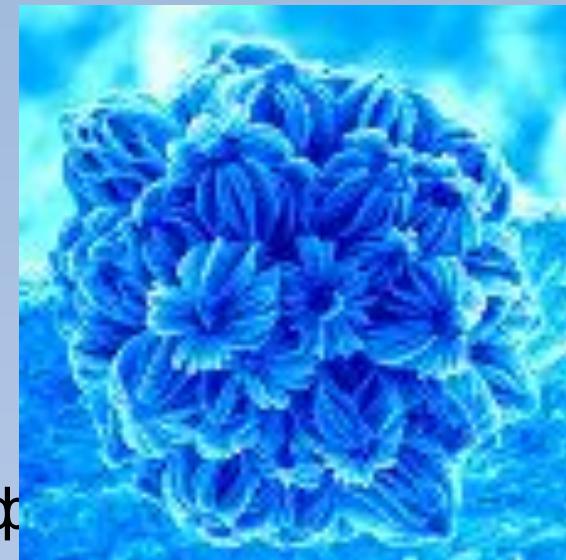
С использованием радиолиза получены нанокомпозиты, состоящие из нескольких металлов. Например, наносистемы никель-серебро с диаметром 2-4 нм; биметаллические частицы Au-Ni размером 2,5 нм, нанесенные на аморфный углерод; trimetalлические наночастицы Pd-Au-Ag. Образующиеся многослойные нанокластерные материалы предполагается использовать для фемтосекундных электронных устройств нового поколения.



исследования

Материалы, разработанные на основе наночастиц с уникальными характеристиками, вытекающими из микроскопических размеров их составляющих. В ряде работ используется следующая классификация объектов нанотехнологии:

- Углеродные нанотрубки
- Фуллерены
- Графен
- Нанокристаллы
- Аэрогель
- Наноаккумуляторы
- Самоочищающиеся поверхности на основе эффекта лотоса
- И т.д.

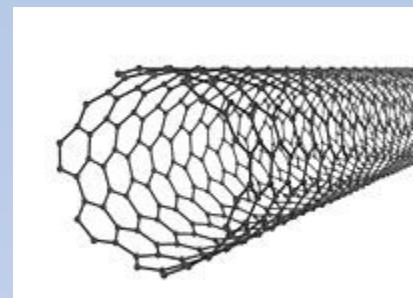
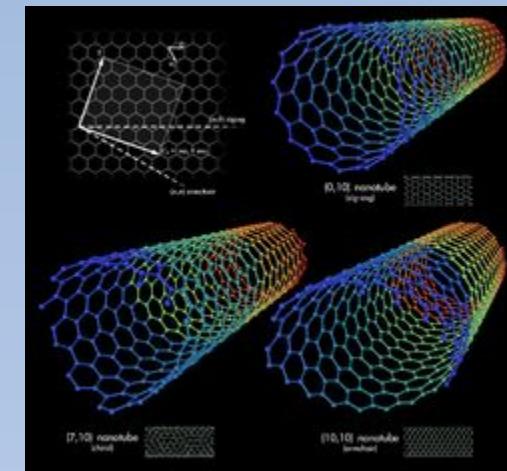
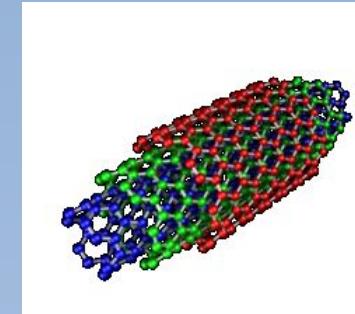


Но необходимо помнить, что деление объектов весьма условно.



Углеродные нанотрубки

Это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.



Возможные применения нанотрубок:

- Механические применения: сверхпрочные нити, композитные материалы, нановесы.
- Применения в микроэлектронике: транзисторы, нанопровода, прозрачные проводящие поверхности, топливные элементы.
- Для создания соединений между биологическими нейронами и электронными устройствами в новейших нейрокомпьютерных разработках.
- Капиллярные применения: капсулы для активных молекул, хранение металлов и газов, нанопипетки.
- Миниатюрные датчики для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах с ультравысокой чувствительностью. Такие нанодатчики могут использоваться для мониторинга окружающей среды, в военных, медицинских и биотехнологических



Фуллерены

Фуллерены, бакиболы или букиболы — молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода.



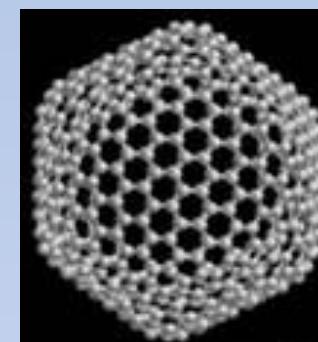
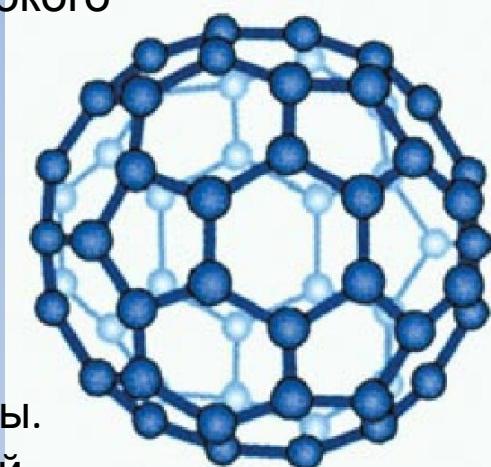
водный раствор
 $C_{60} \text{HyFn}$

Области применения:

- Аккумуляторы и электрические батареи
- Добавки для получения искусственных алмазов методом высокого давления (выход алмазов увеличивается на ≈30 %)
- Создание новых лекарств
- Огнезащитные краски
- Изготовление солнечных элементов

Химические свойства фуллеренов:

- К каждой такой молекуле можно привить другие атомы и молекулы.
- Можно поместить чужеродный атом в центральную полость такой молекулы как в суперпрочный контейнер.
- Раскрыв внутренние связи (высоким давлением, интенсивным освещением и т.п.), можно соединить две фуллереновые молекулы в димер.



Графен

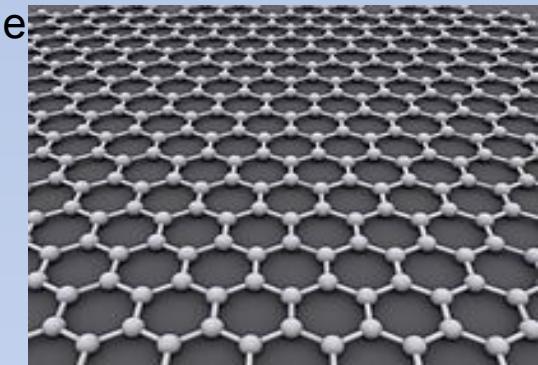
Графен (англ. graphene) — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла.

Получение:

Кусочки графена получают при механическом воздействии на высокоориентированный пиролитический графит. Кусочки графена также можно приготовить из графита, используя химические методы. Сначала микрокристаллы графита подвергаются действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется и на краях образца появляются карбоксильные группы графена. Их превращают в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под действием октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм. Этот химический метод не единственный, и, меняя органические растворители и химикаты, можно получить нанометровые слои графита.

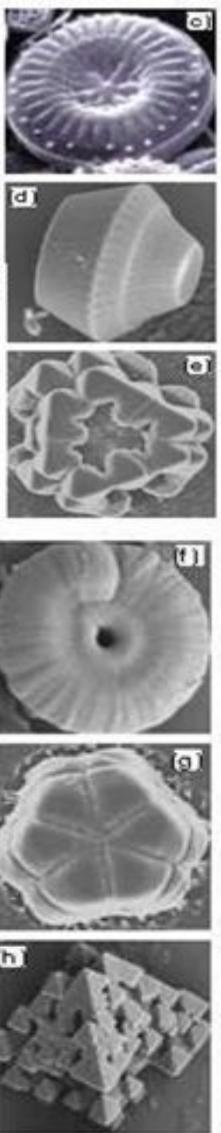
Применение:

- Транзисторы с базовой толщиной до 10 нм
- Очень чувствительные сенсоры для обнаружения олеиновой кислоты
- Изготовление электродов в ионисторах
- Новый тип светодиодов (LEC)



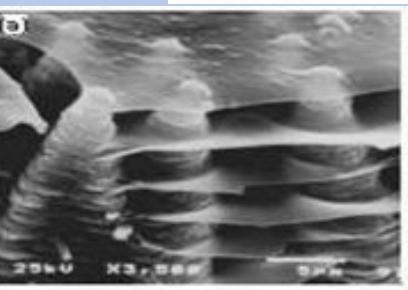
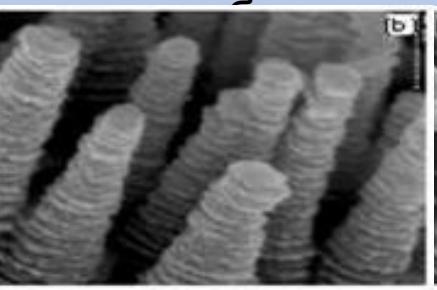
Нанокристаллы

- **Идеальный нанокристалл** — это трёхмерная частица совершенной структуры, лишенная всех дефектов строения, скорее это математический объект, имеющий полную, свойственную ему симметрию, идеально гладкие грани и т. д. Идеальный нанокристалл (кристалл) является теоретической моделью, широко используемой в теории твёрдого тела.
- **Реальный нанокристалл** всегда содержит различные дефекты, неровности на гранях и пониженную симметрию вследствие воздействия окружающей среды. Реальный нанокристалл вообще может не обладать кристаллографическими гранями, но у него сохраняется главное свойство — закономерное положение атомов в решётке.
- Основной отличительный признак свойств кристаллов в том числе и нанокристаллов — их анизотропия, то есть зависимость их свойств от направления, тогда как в изотропных (жидкостях, аморфных твёрдых телах) или псевдоизотропных (поликристаллы) телах свойства от направлений не зависят.



Применение:

1. Активные элементы электролюминисцентных панелей
2. Флуоресцентные маркеры различных биологических объектов
3. Нанокристаллические солнечные батареи

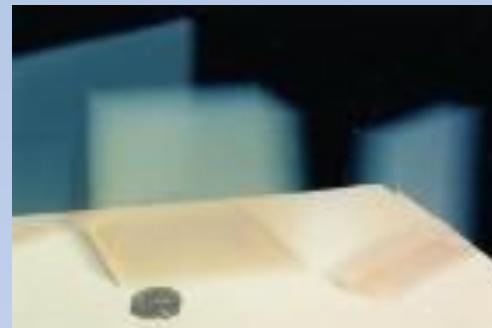


Аэрогель

Аэрогели (от лат. aer — воздух и gelatus — замороженный) — класс материалов, представляющих собой гель, в котором жидкую фазу полностью замещена газообразной. Такие материалы обладают рекордно низкой плотностью и демонстрируют ряд уникальных свойств: твёрдость, прозрачность, жаропрочность, чрезвычайно низкую теплопроводность и т. д. Распространены аэрогели на основе аморфного диоксида кремния, глинозёмов, а также оксидов хрома и олова. В начале 1990-х получены первые образцы аэрогеля на основе углерода.

Применение:

1. Газовых и жидкостные фильтры
2. Аэрогель на основе оксида железа с алюминиевыми наночастицами может служить взрывчаткой
3. Радиатор в черенковских детекторах заряженных частиц
4. Используется в проекте «Стардарт» в качестве материала для лов космической пыли.



Блоки аэрогеля



Наноаккумуляторы

Наноаккумуляторы – это аккумуляторы, использующие технологию нанопластин (менее 100 нм). Для сравнения, традиционные литиево-ионная технология использующая такие материалы, как оксиды лития с кобальтом или марганцем , чьи частицы имеют размер 5-20 мкм.

Устройство:

- Анод – обычно либо графит, либо сердечник из нержавеющей стали, покрытый нанослоем кремния.
- Катод
- Электролит

Преимущества:

- 1)Более быстрое время зарядки аккумулятора, чем у литиево-ионных аналогов.
- 2)Более сильное создаваемое напряжение, и значительно увеличенная плотность заряда.
- 3)Меньший вес
- 4)Увеличенный срок эксплуатации



Самоочищающиеся поверхности на основе эффекта лотоса

Эффект лотоса — эффект крайне низкой смачиваемости поверхности, который можно

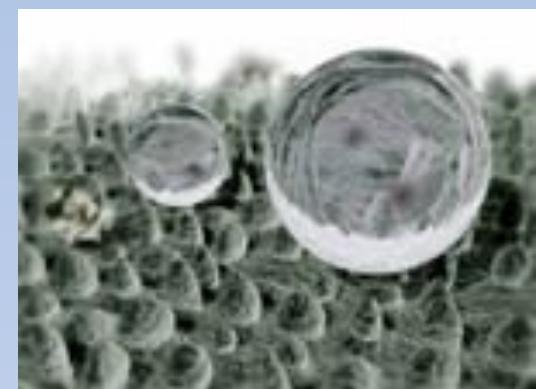
наблюдать на листьях и лепестках растений рода Лотос и других растений, как например настурция и тростник обыкновенный .

Только с изобретением электронного микроскопа секрет лотоса стал известен. Его раскрыл немецкий биолог Вильгельм Бартлотт в 1975 году. Все дело в микроскопических бугорках, которыми покрыты листья. А бугорки, в свою очередь, покрыты еще более мелкими «нановолосиками». Капля воды, попадая на такую бугристую поверхность, не может равномерно расположиться на ней, т.к. этому мешают силы поверхностного натяжения. Поэтому капли скатываются с поверхности листа, не оставляя следа и смывая грязь, пыль и бактерии.

Ученые стремятся создать супергидрофобный материал с использованием нанотехнологий.

Область применения:

1. Лаки, краски
2. Специальные покрытия стен высотных зданий
3. Незапотевающие окна



Эффект
лотоса



Супрамолекулярная химия

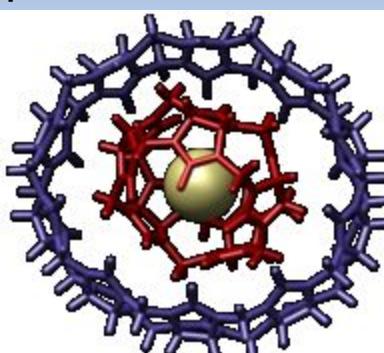
Супрамолекулярная (надмолекулярная) химия (Supramolecular chemistry)

междисциплинарная область науки, включающая химические, физические и биологические аспекты рассмотрения более сложных, чем молекулы, химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных (нековалентных)

взаимодействий. Объекты супрамолекулярной химии — супрамолекулярные ансамбли, строящиеся самопроизвольно из комплементарных, т. е. имеющих геометрическое и химическое соответствие фрагментов, подобно самопроизвольной

сборке сложнейших пространственных структур в живой клетке. Одной из фундаментальных проблем современной химии является направленное конструирование таких систем, «строительных блоков»

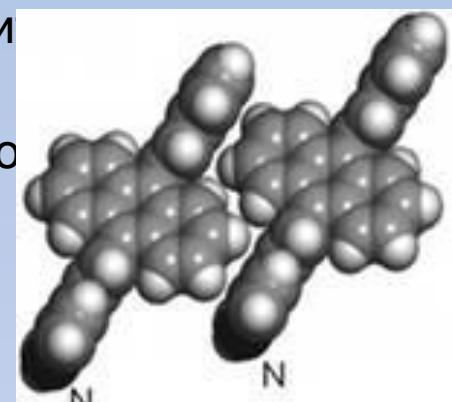
высокоупорядоченных супрамолекулярных структур с заданными свойствами.



Супрамолекулярный комплекс иона

супрамолекулярных «строительных блоков»

и конструирования с заданными свойствами.



Применение нанотехнологии в химии

- **Получение наноматериалов, содержащих неорганические кластеры**, образованные чистыми металлами, сплавами металлов, состоящих из элементов переходных групп, оксидами, карбидами и сульфидами металлов, а также углеродными и органическими молекулярными кластерами.
- **Получение материалов, представляющих собой молекулярное сито с точно заданными размерами пор.** К подобным материалам в настоящее время относятся нанокристаллы ситаллов, гидроксилапатита, пористый кремний и т.д.
- **Получение нанозамкнутых атомных оболочек**, в первую очередь углеродных, типа фуллеренов и их производных: нанотрубок разного строения, диаметра и хиральности.
- **Получение пленок, в которых наноразмеры фиксируются, создаются с одном направлении.** Это могут быть металлические, полупроводниковые и диэлектрические пленки толщиной в несколько атомных молекулярных слоев.
- **Получение наноразмерных катализаторов.** Данные катализаторы обеспечивают высокую избирательную способность и высокий выход продуктов реакций. Это достигается изменением функциональных свойств поверхности катализатора, её элементного состава или числа атомов в отдельных наночастицах катализатора.

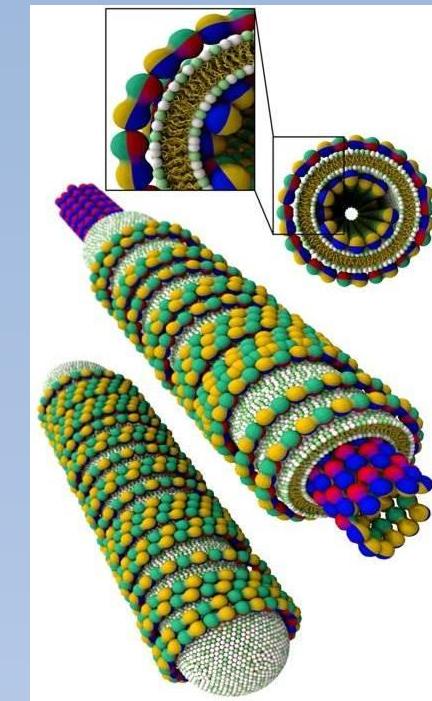


Применение нанотехнологии в медицине и биологии

Нанотехнология дает возможность детально изучать химические процессы на молекулярном уровне, процессы ионного обмена клетки с окружением, величину электрического тока в нервных волокнах и т.д. в первую очередь это относится к изучению химических процессов на поверхности и внутри живой клетки.

Наночастицы могут быть использованы для разработки эффективных методов доставки лекарственных препаратов внутрь клеток.

Для этого учеными были синтезированы двухслойные наночастицы, названные «наноснарядами». Задачей было доставить токсин внутрь раковой опухоли и тем самым уничтожить её. Во внешней оболочке находится препарат, вызывающий коллапс кровеносных сосудов, что предотвращает распространения токсина по всему организму, а в ядре наночастицы должен содержаться токсин, убивающий раковую клетку. Таким образом, внешняя оболочка наночастицы рассасывается, выпускает лекарство, сокращающее сосуды, в то время как остальные наночастицы проникают через поры в мембранах раковых клеток, где вторая оболочка ~~же~~ ~~искусственная~~ ~~также~~ ~~позволяет~~ ~~убивавший~~ ~~раковую~~ ~~клетку~~ поверхности контакта, открывающие новые области, связанные с имплантами и использованием искусственных органов. Это утверждение достаточно полно подтверждается применением частиц аморфного гидроксиапатита в имплантологии костной ткани.



Заключение

Химия играет большую роль в решении наиболее актуальных проблем современного человечества. К их числу относятся:

- 1) синтез новых веществ и композиций с заданными свойствами, необходимых для решения различных технических задач;
- 2) увеличение эффективности искусственных удобрений для повышения урожайности сельскохозяйственной продукции и синтез продуктов питания из несельскохозяйственного сырья;
- 3) разработка и создание новых источников энергии;
- 4) охрана окружающей среды;
- 5) выяснение механизма биохимических процессов и их реализация в искусственных условиях;
- 6) освоение океанических источников сырья.

В последние годы много говорят о нанотехнологиях. И, конечно, ключевую роль в развитии нанотехнологии играет химия.

Технологии и материалы всегда играли большую роль в истории цивилизации, выполняя не только узко производственные функции, но и социальные. Достаточно вспомнить, как сильно отличались каменный и бронзовый века, век пара и век электричества, атомной энергии и компьютеров.

По мнению многих экспертов, **XXI в. будет веком нанонауки и нанотехнологий**, которые и определят его лицо. Воздействие нанотехнологий на жизнь обещает иметь всеобщий характер, изменить экономику и затронуть все стороны быта, работы, социальных отношений. С помощью нанотехнологий мы сможем экономить время, получать больше благ за меньшую цену, постоянно повышать уровень и качество жизни.

В настоящее время это весьма обширная область исследований, включающая в себя целый ряд направлений физики, химии, биологии, электроники, медицины и других наук.



Выводы

В процессе исследования мы решили ряд поставленных задач:

- 1) Изучили историю возникновения нанотехнологии.
- 2) Дали ей определение.
- 3) Определили область нанотехнологии.
- 4) Изучили основные задачи нанотехнологии.
- 5) Рассмотрели основные технологии получения нанообъектов.
- 6) Изучили применении нанотехнологии в химии, биологии, медицине.
- 7) Определили значение химии в процессе развития нанотехнологии.



Использованная литература:

<http://popular.rusnano.com>

<http://www.rusnano.com>

<http://www.en.wikipedia.org>

<http://nanoru.ru>

<http://www.nanometer.ru>

<http://www.nanotech.ru>

