

**ВСЕРОССИЙСКИЙ КОНКУРС НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ
И ТВОРЧЕСКИХ РАБОТ МОЛОДЁЖИ
«МЕНЯ ОЦЕНЯТ В XXI ВЕКЕ»**

Направление: Химия

Тема: Поиск новых RGB-люминофоров

Соискатель: Кухно Кира Валентиновна, Мотор Полина Евгеньевна

Научный руководитель: Громько Анастасия Андреевна

Место выполнения работы: МБОУ «Гимназия №1 г. Владивостока»

Содержание

Введение	3
Глава 1	4
1.1 Люминесценция и ее разновидности.....	4
1.2 Механизмы фотолюминесценции	5
Глава 2	7
2.1 Применение люминесцентных материалов	7
2.2 Теория света люминесценции	7
2.3 Существующие соединения в светодиодах.....	8
Глава 3	10
3.1 Подготовка исходных реагентов и растворителей.....	10
3.2 Синтез люминесцентных комплексов бора.....	10
3.3 Получение композитных материалов на основе силикона, допированных люминофорами	12
3.4 Исследование спектрально-люминесцентных свойств полученных композитных материалов	13
.....	
Заключение	15
Список используемых источников	16
Приложение А.....	17
Приложение Б.....	18

Введение

С развитием науки и техники наблюдается рост потребности человечества в искусственном освещении. При этом световые приборы должны удовлетворять целому ряду характеристик: энергоэффективностью, высокой цветопередачей, определённой цветовой температурой, стойкостью к внешним воздействиям, низкой стоимостью и длительным сроком службы. Кроме того, наиболее благоприятным для человеческого глаза является источник света со спектральным распределением, схожим с солнечным излучением. Таким образом, основная задача проекта - это подбор наиболее подходящего соотношения фотолюминофоров с различной длиной волны испускания в составе люминесцентных композиций.

В отличие от стандартных ламп накаливания, обладающих низким КПД и небольшим сроком службы, светодиодные лампы обладают существенно меньшей теплоотдачей (не более 50 °С), большим сроком службы и широким диапазоном цветопередачи (от тёплого жёлтого до холодного белого). Тем не менее, несмотря на очевидные преимущества, в настоящий момент применяемые светодиодные лампы оказывают сильное негативное воздействие на зрение человека, потому поиск новых RGB-люминофоров представляется весьма актуальной задачей.

Цель работы: синтез RGB-люминофоров, а также получение белого цвета при их смешивании.

Задачи проекта:

1. Синтез и очистка фотолюминофоров на основе бета-дикетонатов дифторида бора
2. Получение люминесцентных композиций
3. Изучение люминесцентных свойств полученных композиций
4. Анализ влияния соотношения фотолюминофоров на характеристики полученных композиций.

Гипотеза: при смешивании люминофоров со свечением по системе RGB можно добиться белого свечения

Объект: RGB-люминофор

Методы: методы синтеза, очистки и анализа органических соединений, спектрофлуиметрия

Значимость: светодиодные лампы оказывают негативное воздействие на зрение человека, а источник света со спектральным распределением наиболее благоприятен.

Глава 1

Люминофор относится к группе веществ, которые поглощают внешнюю энергию и генерируют свое отличительное сияние. Люминофор обеспечивает фосфоресценцию вещества, обеспечивающий его освещение. Подобно флуоресценции, хемилюминесценции и другим типам свечения, фосфоресценция является типом свечения — нетеплового свечения, вызванного поглощением энергии.

Люминесценция — это проблеск вещества, который возникает, когда энергия, поглощенная им, превращается в оптическое излучение. Тепло не приводит к испусканию этого свечения из вещества. Испускание фотонов из материи, которые происходят из атомов, молекул или кристаллов, запускается внутренними или внешними стимулами, которые, в свою очередь, запускают механизм явления.

Люминесценция как люминесцентное явление изучается с 17 века. Тех, кто был заинтересован в излучении серебряного света, особенно алхимиков, особенно интересовала идея Философского камня, которая позволяла им превращать неблагородные металлы в благородные вещества. На данный момент времени люминофоры играют важную роль во многих областях, именно в сфере освещения их значение является наиболее критически важным, поскольку они напрямую влияют на энергопотребление, экологию и качество жизни миллиардов людей. Они являются неотъемлемой частью нашего стремления к более устойчивому и энергоэффективному будущему.

1.1 Люминесценция и ее разновидности

Существует группа веществ, которые способны преобразовывать поглощаемую энергию в световое излучение, называемую люминофорами. Люминофор представляет собой материал, обладающий свойствами люминесценции. В контексте светодиодного освещения люминесценцией выступает флуоресценция, которая включает в себя излучение света как результат поглощения энергии синего света от светодиодного чипа. При поглощении фотона синего света люминофор излучает фотон с более длинной длиной волны, тем самым увеличивая спектр в красную сторону. Разные люминофоры имеют уникальные характеристики светового излучения, что позволяет в сочетании с синим светом формировать качественный световой спектр.

Производители люминофоров стремятся сделать их наиболее подходящими для эффективного и последовательного производства светодиодов. Обычно люминофоры выпускают в форме порошков с хорошо сформированными частицами микрометрового размера. Эти порошки можно интегрировать в несущие материалы, которые затем покрывают и формируют светодиодные элементы различными способами.

Иными словами, люминофор – это элемент, который позволяет светодиодам функционировать эффективно. Светодиодные чипы обычно излучают синий, красный или зеленый цвет, и синие светодиоды чаще всего применяются в LED-освещении. Однако синий свет, который они излучают, непригоден для повседневного освещения и должен быть покрыт люминофором. Несмотря на то, что производительность светодиода зависит от синего чипа, качество наблюдаемого цвета практически полностью определяется люминофором [1].

Существует группа веществ, которые способны преобразовывать поглощаемую энергию в световое излучение, называемую люминофорами.

Люминесценция возникает из-за квантовых переходов, происходящих в возбужденных атомах, молекулах и кристаллах. В зависимости от механизма возбуждения выделяют следующие виды люминесценции:

- фотолюминесценция - возникает при воздействии света (ультрафиолетовых лучей и коротковолновой видимой части);
- фосфоресценция - это более длительное свечение, продолжающееся от 10^{-4} до 10^4 секунд.
- рентгенолюминесценция - возникает под действием рентгеновского и γ -излучения (например, в рентгеновских экранах и радиационных индикаторах);
- катодолюминесценция - вызвана электронами (используется в кинескопах и мониторах);
- радиолюминесценция - возникает в результате радиоактивного распада;
- электролюминесценция - возникает под действием электрического поля (к примеру, в газоразрядных лампах);
- хемилюминесценция - возникает в ходе химических реакций;
- биолюминесценция - происходит в живых организмах из-за специфических биохимических процессов;
- сонолюминесценция - возникает при ультразвуковом воздействии.

Люминесценция, как отмечалось ранее, может продолжаться даже после удаления источника возбуждения, и в зависимости от длительности остаточного свечения различают флуоресценцию и фосфоресценцию:

- флуоресценция – это кратковременный свет, который длится от 10^{-9} до 10^{-8} секунд;

1.2 Механизмы фотолюминесценции

Фотолюминесценция начинается с того, что атом или молекула воспринимает фотон от внешнего источника излучения с определенной частотой ν . В результате данного процесса атом переходит с основного энергетического уровня (1) на один из возбужденных уровней (2). После этого могут произойти три различных продолжения.

1. Атом (или молекула) возвращается на свой основной уровень, при этом испуская фотон, частота которого совпадает с частотой поглощенного фотона: $\nu_{\text{л}} = \nu$ (см. рис. а). Данный процесс люминесценции называется резонансным.

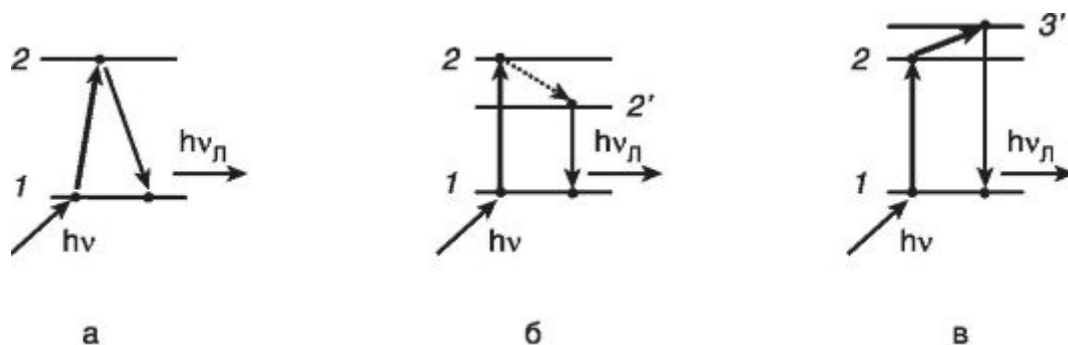


Рисунок 1 —Виды люминесценции: резонансная (а), стоксова (б) и антистоксова (в)

2. Возбужденный атом взаимодействует с соседними атомами и, не испуская излучение, переходит на более низкий возбужденный уровень (2). После этого он переходит на основной энергетический уровень, излучая фотон с меньшей частотой: $\nu_{\text{л}} < \nu$ (см. рис.б). Этот процесс известен как стоксовая люминесценция, названная в честь Дж. Г. Стокса. 3. Возбужденный атом также взаимодействует с окружающими его атомами и перемещается на более высокий возбужденный уровень. Затем он переходит на основной уровень, испуская фотон с большей частотой: $\nu_{\text{л}} > \nu$ (см. рис. в). Данный тип люминесценции получил название антистоксовой [2].

Глава 2

2.1 Применение люминесцентных материалов

Один из вариантов ученых использования люминесцентных материалов - создание нанолекарств. Эти вещества отличаются малыми размерами и низкой токсичностью, что выгодно отличает их от используемых в настоящее время веществ. Сегодня потребности медицины требуют создания новых люминесцентных веществ. Такие вещества должны обладать высокой интенсивностью излучения, перестраиваться во всем диапазоне длин волн испускания и быть долговечными. Не менее важны доступность исходных реагентов, мягкие условия и простые синтетические процедуры.

Так, гидрофобные люминофоры, используются в качестве хемосенсоров. В последние годы значительное внимание уделяется разработке новых органических флуорофоров, обладающих уникальными оптическими свойствами, которые могут быть эффективно использованы в биомедицинских исследованиях. Ключевыми направлениями становятся создание материалов с высокими значениями квантового выхода и повышенной устойчивостью к фоторазложению. Эти флуорофоры не только легко модифицируемы, но и позволяют реализовать целенаправленную функционализацию для специфических биомолекул, что открывает новые горизонты в условиях водных растворов.

Кроме того, использование органических наночастиц помогает минимизировать токсичность, связанную с неорганическими аналогами, делая их более подходящими для экзогенных и эндогенных исследований. Агрегаты, образующиеся в водной среде, способны обеспечивать высокую интенсивность флуоресценции, что делает их мощными инструментами для клеточной визуализации и диагностики заболеваний. В частности, в области онкологии они могут быть использованы для выявления опухолей, обнаружения бактерий и вирусов, оценки скорости кровотока, а также для целенаправленной доставки лекарственных средств. Применение подобных технологий в электронике также представляется многообещающим, например, при создании OLED-устройств (мониторов, дисплеев, осветительных приборов), в которых используются органические светодиоды.

Таким образом, интеграция органических флуорофоров в научные и медицинские практики представляет собой многообещающий подход, который может значительно расширить возможности визуализации и целевой доставки в биологии и медицине [3].

2.2 Теория света люминесценции

Основные цвета — цвета, смешивая которые можно получить все остальные цвета и оттенки.

Появление идеи основных цветов обусловлено необходимостью создания оттенков, которые не имели точных аналогов в палитре художника. Эффективное использование цветовых технологий требовало сокращения количества таких оттенков. В результате были разработаны взаимодополняющие подходы к получению смешанных цветов: смешение световых лучей (исходящих от источников, обладающих определённым спектром) и смешение красок (отражающих свет и имеющих свои уникальные отражательные характеристики). Таким образом, художники получили возможность воспроизводить широкий спектр цветов, используя базовые оттенки в комбинации с другими. Этот процесс стал ключевым для дальнейшего развития как художественной практики, так и технологий, направленных на улучшение цветового воспроизведения.

Существуют аддитивная и субтрактивная модели смешивания, в нашей работе мы рассмотрим субтрактивную. В данной модели цвет создается благодаря вычитанию некоторых оттенков из света, отражаемого от бумаги или проходящего через прозрачный материал. Наиболее распространенная модель субтрактивного смешивания — это СМΥК, которая активно используется в печатной продукции [4].

На многих печатных устройствах есть возможность наносить слой краски заданной толщины или оставить участок без окраски. В результате для передачи полутонов изображение преобразуется в растр, что означает, что оно представляется в виде комбинации цветных точек С, М, Υ и К. Плотность распределения этих точек определяет процентное содержание каждой краски. Точки, которые расположены рядом, создают оптическое слияние на близком расстоянии, что создает впечатление наложения цветов. Глаз "смешивает" эти точки, позволяя восприятию улавливать нужный оттенок. Растрингование делится на различные типы: амплитудное (самое распространенное, где число точек остается постоянным, а варьируется их размер), частотное (количество точек меняется при фиксированном размере) и стохастическое, в котором отсутствует стабильная структура размещения точек [5].

2.3 Существующие соединения в светодиодах

В настоящее время для создания светящихся красок активно используются люминофоры. Современные пигменты, способные светиться, под воздействием естественного солнечного света или искусственного освещения накапливают значительное количество света (до 10^{22} квантов/см³) и способны сохранять свечение до 24 часов, постепенно уменьшая его яркость до следующей подзарядки. Наиболее эффективно такие краски реагируют на солнечный и ультрафиолетовый свет, в то время как даже самые мощные светодиоды заряжают их крайне незначительно. Тем не менее, светодиоды вряд ли смогли бы завоевать такую популярность в области освещения без люминофоров. Полупроводниковый кристалл излучает цветной свет, который не подходит для общего освещения. Видимый нами свет получается благодаря комбинации красного, зеленого и

синего чипов, или же путем преобразования синего или ультрафиолетового света в белый с помощью люминофора. Используя различные химические составы люминофоров, можно добиться разнообразных оттенков, что делает данный метод более выгодным и эффективным для производства светодиодов и ламп [6].

Светодиод представляет собой полупроводниковый компонент, который преобразует электрический ток в свет. Его действие базируется на принципе люминесценции. Светодиод имеет два вывода: положительный (анод) и отрицательный (катод), поэтому при подключении важно учитывать полярность.

Структура светодиода включает полупроводниковый кристалл, помещенный на медное или алюминиевое основание, а также корпус с контактами и оптическую систему. Цвет свечения определяется длиной волны, излучаемой кристаллом, и зависит от состава используемого полупроводника. В настоящее время доступны светодиоды в видимом, ультрафиолетовом и инфракрасном спектрах.

Существует несколько категорий светодиодов:

- DIP – первые массовые модели с линзами, используемые в световых табло.
- Superflux LED – имеют четыре вывода, аналогичны предыдущим.
- SMD – монтируются на плате с использованием технологии поверхностного монтажа, обеспечивая компактность и хороший теплоотвод.
- COB – чипы размещаются на плате без керамики и покрываются люминофором для надежности и теплоотведения. Используемые люминофоры включают иттрий-алюминиевый гранат и силикаты, легированные европием, что влияет на цвет свечения [7].

Глава 3

3.1 Подготовка исходных реагентов и растворителей

Ацетон, ацетонитрил, толуол, этанол, изопропанол, петролейный эфир, хлороформ, очищали по стандартной методике, физические константы совпадали с литературными данными [42].

Эфират трифторида бора перегоняли при температуре 125-126°C.

Дибензоилметан, бензоилацетон и пара-диметиламинобензальдегид взяты для синтеза без предварительной очистки.

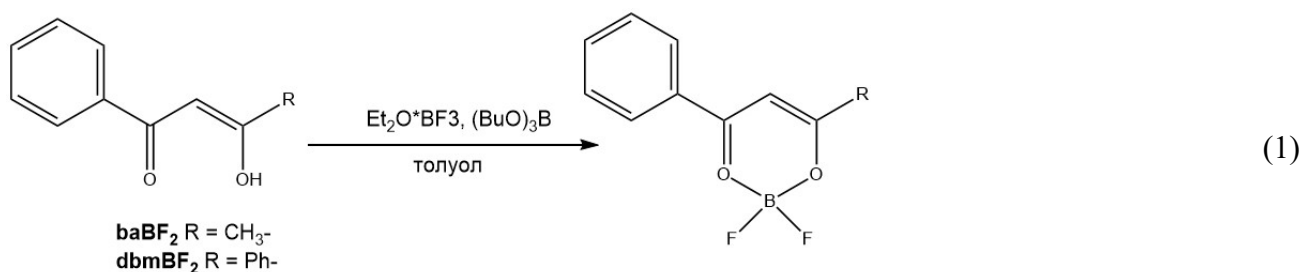
3.2 Синтез люминесцентных комплексов бора

Синтез бензоилацетоната дифторида бора

В круглодонную колбу поместили 1 г (0,0062 моль) бензоилацетона в толуоле при перемешивании и нагревании, добавили 1,82 мл (0,0062 моль) эфирата трифторида бора и 1,20 мл (0,0062 моль) борнобутилового эфира, раствор кипятили в течение 30 минут, раствор охладили, выпавший осадок отфильтровали, промыли толуолом, сушили на воздухе (Схема 1). Выход продукта составил 95,4%. Бензоилацетонат дифторида бора перекристаллизовывали из смеси изопропанола-ацетонитрил. После перекристаллизации получено 1,05 г бензоилацетоната дифторида бора, что составляет 80,2% от теоретического.

Синтез дибензоилметаната дифторида бора

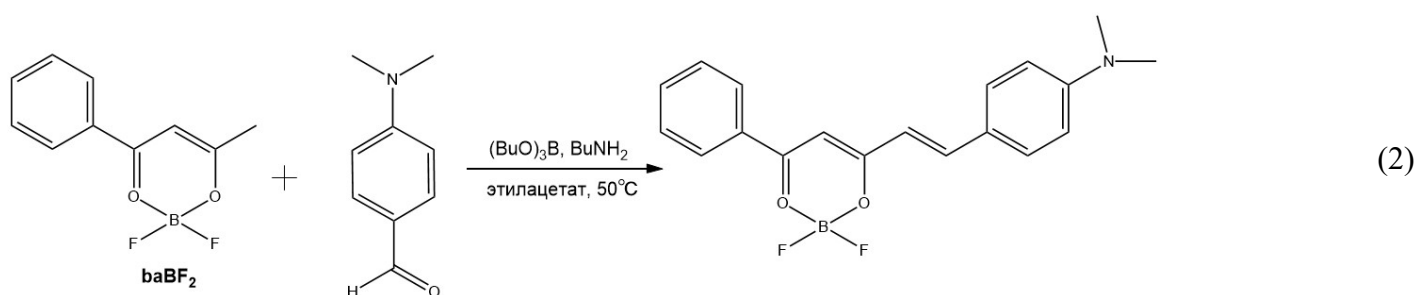
Смесь 1 г (0,0045 моль) дибензоилметана, 0,48 мл (0,0045 моль) эфирата трехфтористого бора и 0,87 мл (0,0045 моль) борнобутилового эфира смешали в 100 мл толуола (Схема 1). Смесь нагрели до кипения после чего охладили. Выпавший осадок отфильтровали и промыли толуолом. Получено вещество состава $C_{15}H_{11}O_2BF_2$ с выходом 80,62% от теоретического. Дибензоилметанат дифторида бора перекристаллизовали из минимального количества ацетонитрила. Выход после перекристаллизации составил 63,56% от теоретического.



Синтез 5-[4-диметиламинофенил]-1-фенилпент-4-ен-1,3-дионата дифторида бора

1 г (0,0048 моль) бензоилацетоната дифторида бора и 0,6672 г (0,0048 моль) парадиметиламинбензальдегида поместили в коническую колбу объёмом 100 мл, прилили 30 мл этилацетата и перемешивали до полного растворения при температуре 50°C. После чего добавили 0,95 мл (0,0048 моль) борнобутилового эфира (водоотнимающее средство) и бутиламин в качестве катализатора (Схема 2). Наблюдали изменение окраски раствора из бледно-жёлтого в ярко-красный цвет. Смесь нагревали при перемешивании в течение 20 минут, далее охладили и оставили кристаллизоваться в холодильнике на сутки. В результате было получено 0,78 г кристаллического вещества тёмно-бордового цвета, обладающего красно-оранжевой флуорисценцией при УФ-облучении. Массовая доля выхода составила 47,6% от теоритического.

Полученные кристаллы перекристаллизовали из гексана, выход после перекристаллизации составил 67,3%.



В результате была получена линейка хелатных комплексов бора, обладающих различной люминесценцией при УФ-облучении: голубой, красной и жёлтой (Рисунок 2).

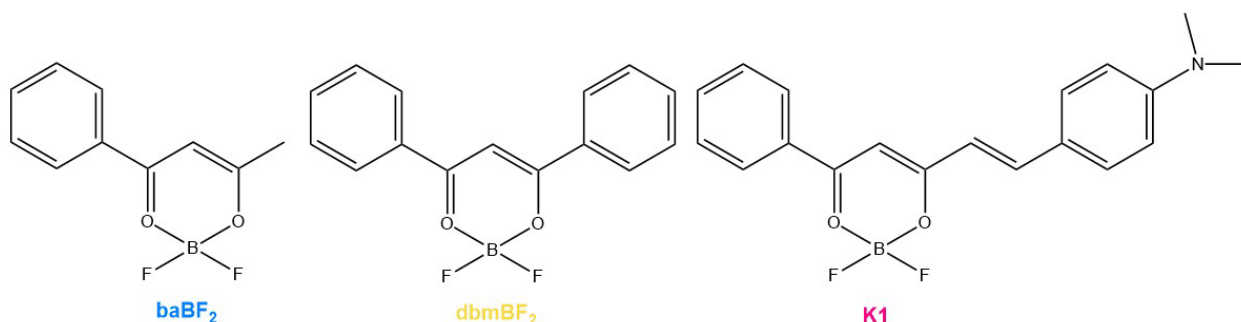


Рисунок 2 – Структура полученных люминесцентных соединений

Строение полученных соединений было подтверждено методом ^1H ЯМР -спектроскопии. Данные представлены в (Приложение А).

В ^1H ЯМР-спектре соединения **baBF₂** наблюдается сигнал в области 2,22 м.д. (3H, синглет), соответствующий сигналам протонов метильной группы. Гамма-протону соответствует сигнал 6,20 м.д. (1H). Сигналы в области 7,45-7,90 м.д. (5H) соответствуют сигналам протонов ароматического

цикла (Рисунок 3). Полученный ^1H ЯМР-спектр полностью соответствует предполагаемой структуре соединения.

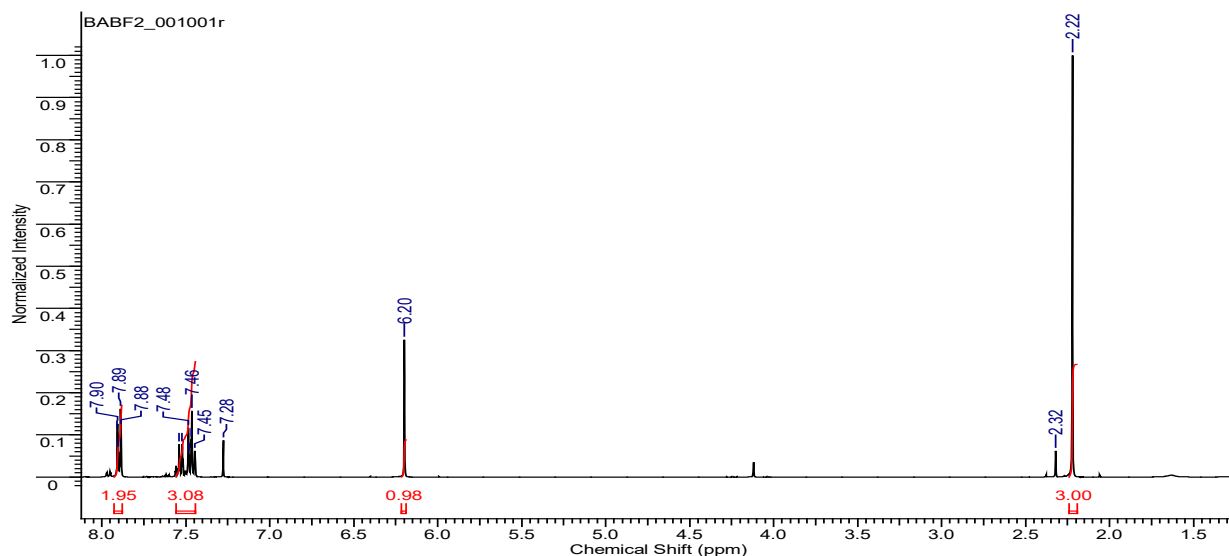


Рисунок 3 – ^1H ЯМР-спектр соединения **baBF₂** (blue)

3.3 Получение композитных материалов на основе силикона, допированных люминофорами

Для получения продукта нам необходимо взять 2 г двух разных силиконов Kremen Mold Platinum 1, в соотношении 1:1. Общая масса RGB-люминофоров не должна превышать 1% (2 мг) от массы получаемого композита. Используя эти данные и формулу расчёта массовой доли, мы произвели расчеты для 6 вариантов смеси веществ.

$$\omega = \frac{m_{\text{люминофора}}}{m_{\text{композита}}} \times 100\%$$

Полученные результаты были внесены в таблицу.

Таблица – Масса (г) и массовые доли (%) допируемых люминофоров в расчёте на 2 г композитного материала						
№	(Голубой) baBF₂		(Желтый) dbmBF₂		(Красный) K1	
	%	г	%	г	%	г
1	33	0,0067	33	0,0067	33	0,0067
№	(Голубой) baBF₂		(Желтый) dbmBF₂		(Красный) K1	
	%	г	%	г	%	г
2	40	0,0080	45	0,0090	15	0,0030
3	50	0,0100	40	0,0080	10	0,0020

4	40	0,0080	50	0,0100	10	0,0020
5	35	0,0070	60	0,0120	5	0,0010
6	48,75	0,0098	48,75	0,0098	2,5	0,0005

Для точного измерения массы веществ мы использовали аналитические весы, получив 6 вариантов смеси RGB-люминофоров. Затем, в эти смеси необходимо добавить 2-3 мл хлороформа и добиться полного растворения веществ.

Далее, используя аналитические весы, необходимо смешать компоненты силикона А и Б в соотношении 1:1 по массе (1,98 г) вместе с RGB-люминофорами, растворенными в органическом растворителе. Учитывая, что при смешивании двух разных силиконов, они начинают менять свое агрегатное состояние, то есть затвердевать, следует сразу размешать полученное вещество с помощью стеклянной лабораторной палочки. Данную процедуру проделали со всеми смесями люминофоров.

Полученные образцы оставили на сутки открытыми в вытяжном шкафу при комнатной температуре до момента полного испарения хлороформа и затвердевания силикона.

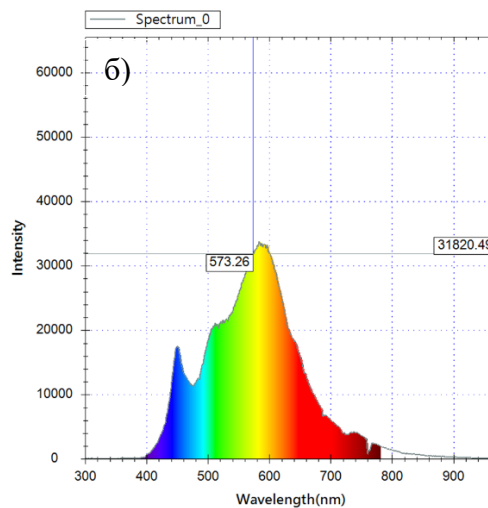
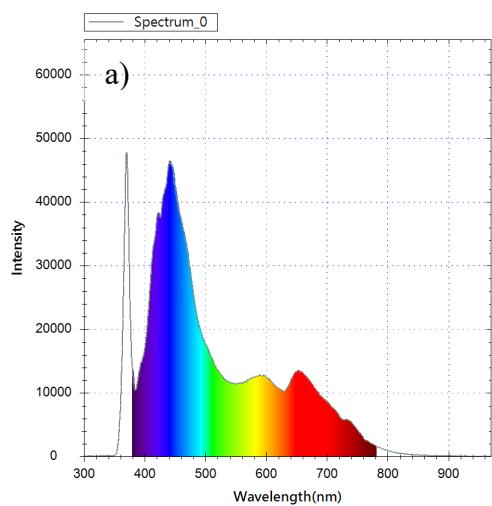
В результате было получено шесть композитных материалов на основе силикона, допированных фотоллюминофорами с различной длиной испускания.

3.4 Исследование спектрально-люминесцентных свойств полученных композитных материалов

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства полученных композитных материалов (Приложение Б). При визуальной оценке белое свечение удалось достичь для образца 6 (Таблица), что подтверждается данными эмиссионного анализа. В эмиссионном спектре образца 6 (Рисунок 4а) наблюдаются максимумы при 450, 600 и 680 нм, что соответствует испусканию в области голубого, жёлтого и красного света видимого спектра. Визуально смешение волн соответствующих частот позволяет наблюдать холодный белый свет при УФ-облучении. Узкий сигнал в области 385 нм соответствует длине волны испускания УФ-фонарика.

Схожая картина наблюдается в эмиссионном спектре лампы дневного света (Рисунок 4б) с тем отличием, что наибольшая интенсивность наблюдается в области жёлтого света видимого спектра, что визуально наблюдается как тёплое белое свечение.

Рисунок 4 – Эмиссионный спектры: а) образца 6 (Таблица); б) лампы дневного света



Заключение

В ходе работы было синтезировано три люминофора с различной длиной свечения: голубой, желтый, красный. Строение полученных соединений установили методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Путем растворения RGB-люминофоров в хлороформе и при добавлении к полученному раствору компонентов силикона А и Б, было получено шесть образцов. Данные соединения были подсвечены и проанализированы с помощью спектрометра, вследствие чего был выявлен образец, излучающий белое свечение. Для данного образца был получен эмиссионный спектр, в котором наблюдается максимум люминесценции в районе голубого света видимого спектра.

Список используемых источников

1. <https://m-focus.ru/svetodiodnyy-lyuminofofor-tipy-harakteristiki/>
2. Медицинская и биологическая физика. Курс лекций с задачами: учеб.пособине / В.Н. Федорова, Е.В. Фаустов - 2008. - 592с
http://vmede.org/sait/?page=31&id=Medbiofizika_fedorov_2008&menu=Medbiofizika_fedorov_2008
3. <https://indicator.ru/medicine/lyuminescentnyye-materialy-nanolekarstva-03-02-2019.htm>
4. <https://natural-colours.livejournal.com/4198.html>
5. <https://ru.wikipedia.org/wiki/СМУК>
6. <https://raduga-light.com/ru/news/kukhnya-svetotekhniki-lyuminofofor/>
7. Синтез органических препаратов Сборник 3 / Платэ А. Э. пер. с англ. под ред. Казанского Б. А. – Москва: гос. из-во иностр. лит. 1952. – 581 с.
8. Карасев, В. Е. Спектрально-люминесцентные свойства фторидо- β-дикетонатов дифторида бора / В. Е. Карасев, О. А. Коротких // Журн. неорг. химии. – 1986. – Т. 31, № 4. – С. 869-872.
9. Nitrogen-containing analogues of boron difluoride benzoylacetate: synthesis, structure, luminescence, and quantum chemical modeling / G. O. Tretyakova, B. V. Bukvetskii, E. V. Fedorenko, A. Yu. Beloliptsev, A. G. Mirochnik – DOI 10.1007/s11172-015-1157-2 // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2015. – V. 64. – N. 10. – P. 2312-2318.
10. Nitrogen-Containing Analog of Dibenzoylmethanate of Boron Difluoride: Luminescence, Structure, Quantum Chemical Modeling, and Delay Fluorescence / E. V. Fedorenko, G. O. Tretyakova, A. G. Mirochnik, A. Y.
11. Beloliptsev, I. V. Svistunova, V. A. Sazhnikov, L. S. Atabekyan – DOI 10.1007/s10895-016-1876-2 // Journal of Fluorescence. – 2016. – V. 26, № 5. – P. 1839-1847.

Приложение А

^1H ЯМР-спектре полученных соединений

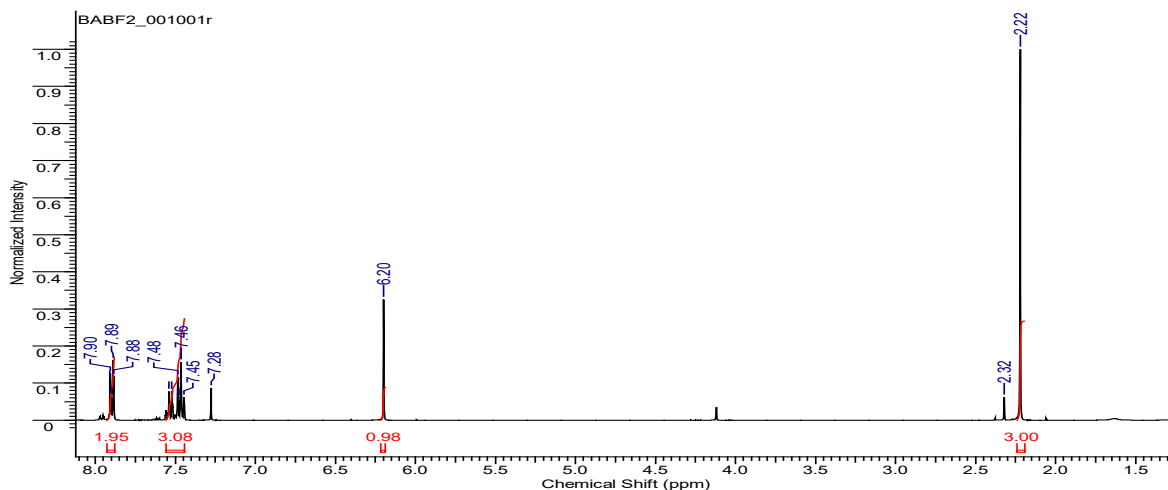


Рисунок 1 – ^1H ЯМР-спектр соединения **baBF₂** (blue)

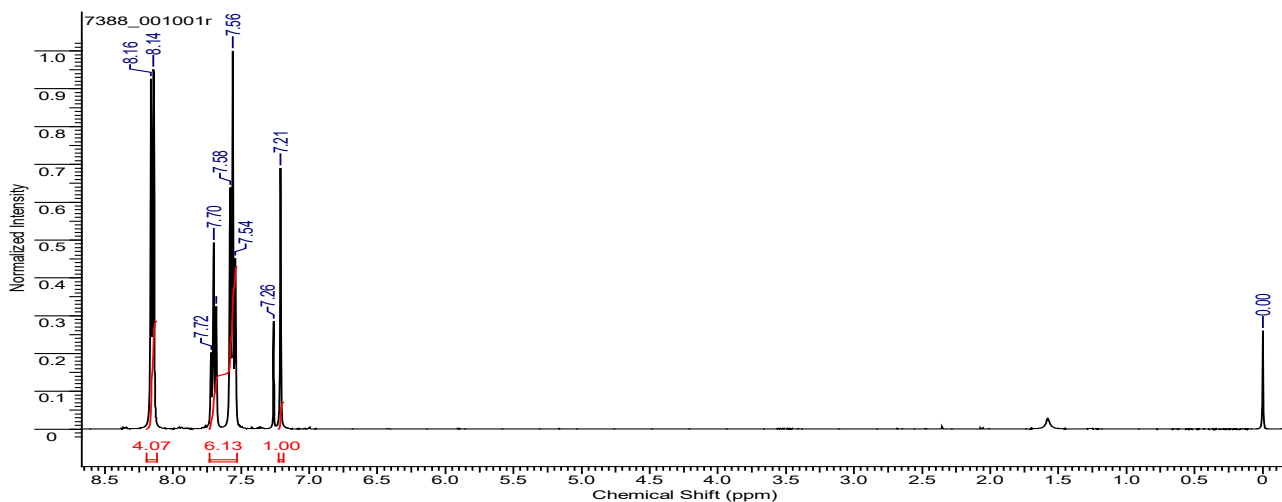


Рисунок 2 – ^1H ЯМР-спектр соединения **dbmBF₂** (yellow)

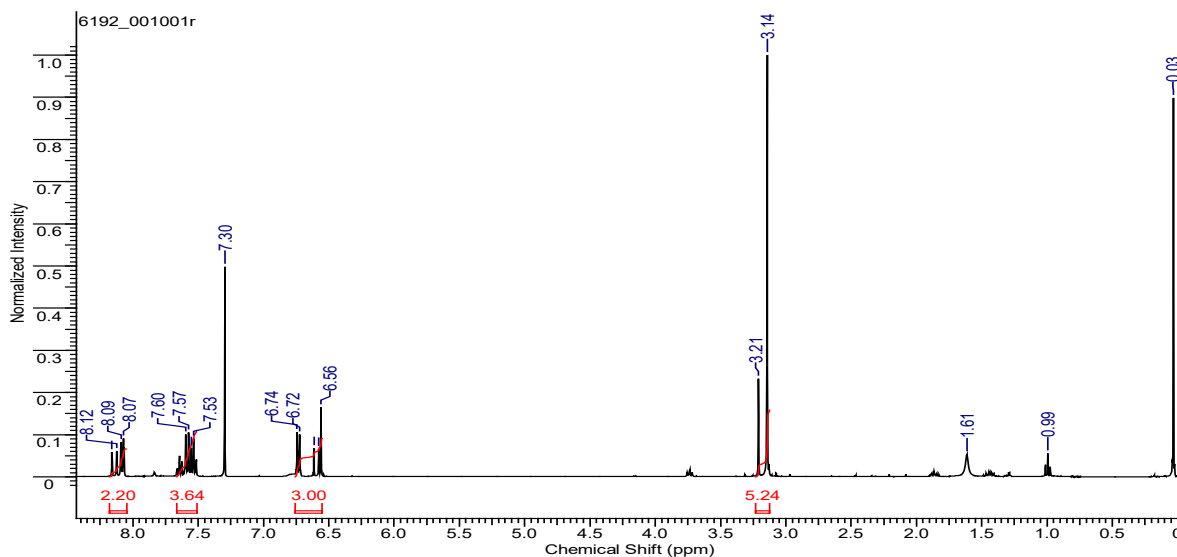
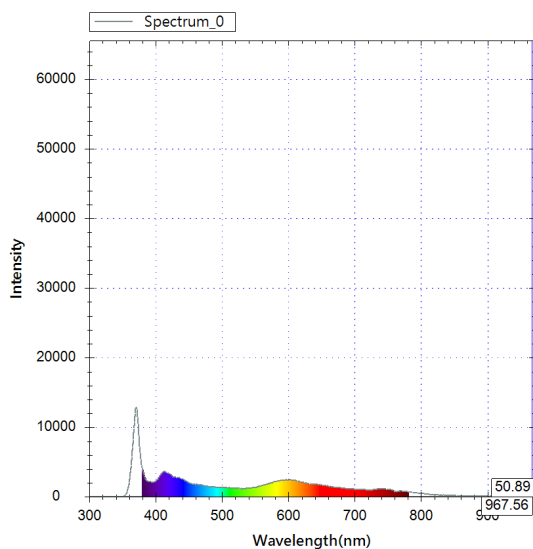


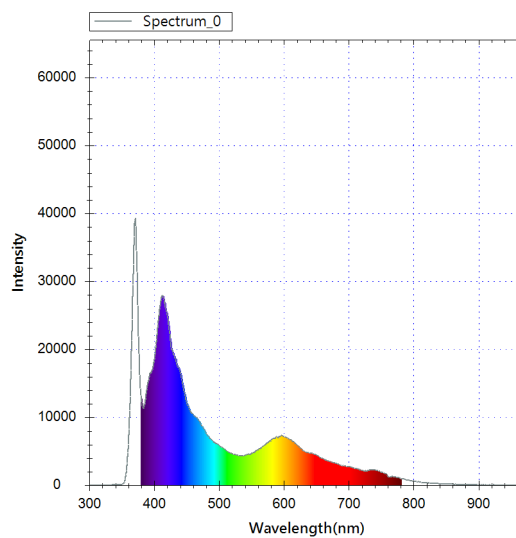
Рисунок 3 – ^1H ЯМР-спектр соединения **K1** (red)

Приложение Б

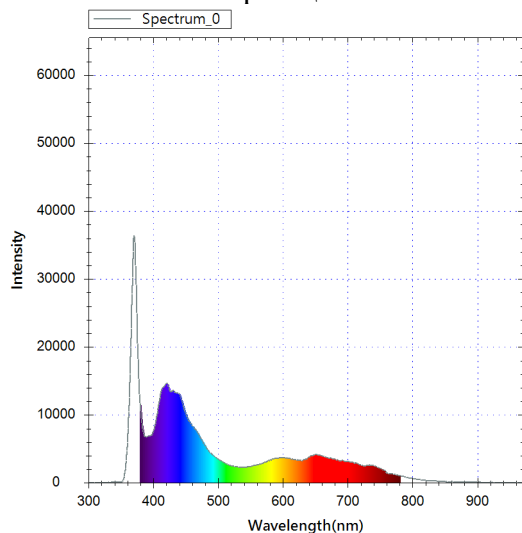
Эмиссионные спектры полученных композитных люминесцентных материалов



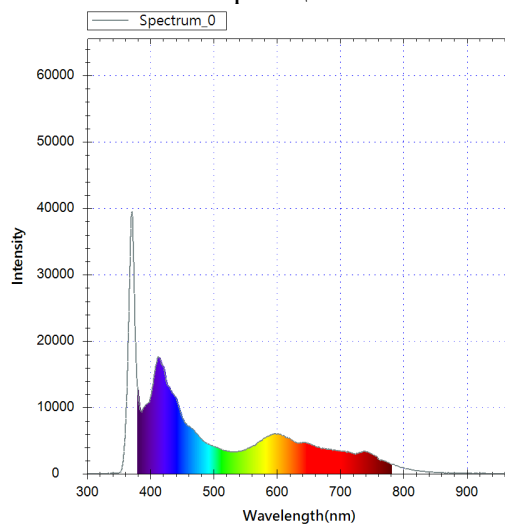
Образец 1



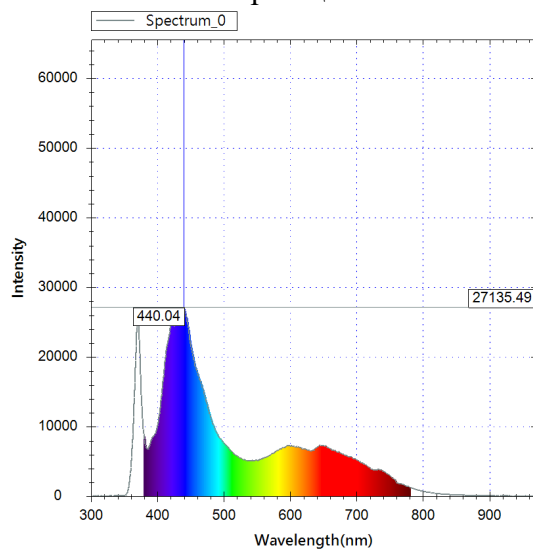
Образец 2



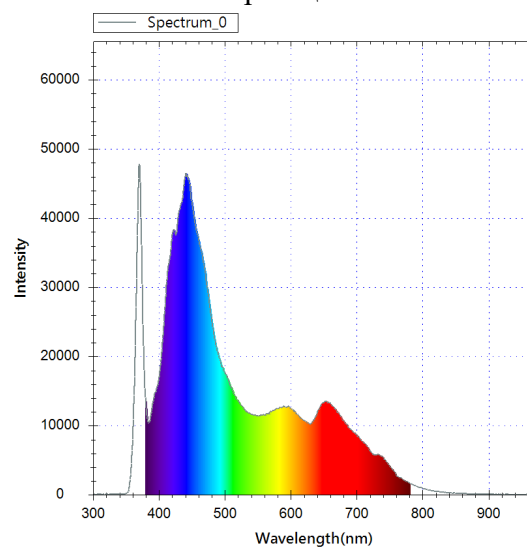
Образец 3



Образец 4



Образец 5



Образец 6