

## Синтез новых сорбентов на основе дибензокраун–эфиров, химически привитых к магнитным частицам Fe@C

Ю. А. Титова,<sup>a,b@</sup> О. В. Федорова,<sup>a,b</sup> И. Г. Овчинникова,<sup>a</sup> А. И. Максимовских,<sup>a</sup> М. А. Уймин,<sup>c</sup> Г. Л. Русинов,<sup>a,b</sup> В. Н. Чарушин<sup>a,b</sup>

Посвящается академику РАН Олегу Николаевичу Чупахину в связи с его 80-летним юбилеем

<sup>a</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>c</sup>Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

@E-mail: [titova@ios.uran.ru](mailto:titova@ios.uran.ru)

*Осуществлена химическая прививка дибензо-18-краун-6, дибензо-21-краун-7 и дибензо-24-краун-8 эфиров к поверхности магнитных частиц Fe@C путем формирования C-C связей через диазониевые соли аминозамещенных дибензокраун-эфиров. Показано, что при переходе от дибензокраун-эфиров к композитам Fe@C с привитым дибензокраун-эфиром процент сорбции катионов иттербия из 0.1 молярных солянокислых растворов значительно повышается от 0 до 90.9-100 %.*

**Ключевые слова:** Дибензокраун-эфиры, иммобилизация, Fe@C, сорбция.

## Synthesis of New Sorbents on the Basis of Dibenzocrown Ethers Chemically Attached to Magnetic Particles Fe@C

Yu. A. Titova,<sup>a,b@</sup> O. V. Fedorova,<sup>a,b</sup> I. G. Ovchinnikova,<sup>a</sup> A. I. Maksimovskikh,<sup>a</sup> M. A. Uimin,<sup>c</sup> G. L. Rusinov,<sup>a,b</sup> and V. N. Charushin<sup>a,b</sup>

Dedicated to Academician of Russian Academy of Sciences Oleg N. Chupakhin on the occasion of his 80<sup>th</sup> Anniversary

<sup>a</sup>Postovsky Institute of Organic Synthesis of RAS, Ural Branch, 620134 Ekaterinburg, Russia

<sup>b</sup>Department of Organic Chemistry, Ural Federal University, 620002 Ekaterinburg, Russia

<sup>c</sup>Institute of Metal Physics of RAS, Ural Branch, 620990 Ekaterinburg, Russia

@Corresponding author E-mail: [titova@ios.uran.ru](mailto:titova@ios.uran.ru)

*Magnetic particles Fe@C were chemically modified with dibenzo-18-crown-6, dibenzo-21-crown-7 and dibenzo-24-crown-8 through the C-C bond formation using diazonium salts of the corresponding crown ethers. It has been shown that the ability of Fe@C-dibenzocrown ether composites for sorption of Yb<sup>3+</sup> cations from 0.1 M hydrochloric acid solutions increased from 0 to 90.9-100 %, relative to dibenzocrown ether.*

**Keywords:** Dibenzocrown ethers, immobilization, Fe@C, sorption.

## Введение

Бензокраун-эфир широко используются как селективные экстрагенты.<sup>[1]</sup> Для повышения эффективности экстракции, которая снижается из-за частичной растворимости бензокраун-эфиров в воде, разрабатываются методы иммобилизации бензокраун-эфиров на подложку.<sup>[2]</sup> При извлечении катионов металлов из отходов производства и техногенных месторождений особую важность приобретают бензокраун-эфир, привитые на неорганические носители, отличающиеся высокой устойчивостью, в том числе радиационной. При этом если подложка обладает магнитными свойствами, то получаемый сорбент становится магнитоуправляемым. Описаны методы химической прививки на неорганическую подложку (металл-углерод, оксид металла и др.) замещенных ариламинов через их диазониевые соли.<sup>[3]</sup>

В настоящей работе нами впервые осуществлена иммобилизация на поверхность магнитных частиц Fe@C дибензо-18-краун-6, дибензо-21-краун-7 и дибензо-24-краун-8 через их диазониевые соли.

## Экспериментальная часть

В работе использовали дибензо-18-краун-6 (98 %), дибензо-21-краун-7 (98 %), дибензо-24-краун-8 (98 %), сплав Ni-Al (50:50) фирмы "Lancaster", гидразин гидрат (99 %) фирмы "Acros Organics", органические растворители (х.ч.) фирмы «Вектон». Порошки Fe@C были получены методом газофазного синтеза (gas condensation synthesis) с использованием бутана в качестве источника углерода.<sup>[4]</sup> Средний размер ядра составлял от 5 до 20 нм, толщина углеродной оболочки около 2 нм.

Температуры плавления определяли на комбинированных столиках Voetios и не корректировались. Спектры диффузного отражения регистрировали на ИК-Фурье спектрометре "Spectrum One" фирмы "Perkin Elmer" с помощью автоматической приставки диффузного отражения. Спектры <sup>1</sup>H ЯМР измеряли на спектрометре AVANCE DRX-400 фирмы "Bruker" с рабочей частотой 400 МГц.

Никель Ренея синтезировали по известной методике.<sup>[5]</sup>

**Динитродибензо-18-краун-6 (4) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров).** Синтез осуществляли по известной методике.<sup>[6]</sup> T<sub>пл</sub> 230 °С. Найдено: С 53.63, Н 4.85, N 6.16 %. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> вычислено С 53.33, Н 4.89, N 6.22. <sup>1</sup>H ЯМР ([D<sub>6</sub>]DMSO, 363 К) δ<sub>H</sub> м.д.: 7.91-7.15 м (6H, Ar), 4.22 м (8H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 3.85 м (8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). ИК ν см<sup>-1</sup>: 3085, 2942, 2879 (C-H), 1519, 1353 (NO<sub>2</sub>), 1257, 1130, 1047 (O-C-O), 863, 740, 617.

**Диаминодибензо-18-краун-6 (7) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров).** К 2.0 г (44 ммоль) соединения 4 добавляли 30 мл смеси растворителей этанол-диоксан (1:2) и нагревали до температуры 60-70 °С. Затем вводили 5.0 мл гидразин-гидрата и 0.4 г никеля Ренея. Продолжали перемешивание реакционной массы при температуре 60-70 °С до полного обесцвечивания раствора (20-25 мин). Раствор фильтровали горячим и охлаждали. Выпавший осадок фильтровали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Получали 1.58 г (87 %) смеси изомеров соединения 7, которое не нуждается в дополнительной очистке. T<sub>пл</sub> 180-182 °С. Найдено: С 61.71, Н 6.62, N 7.34 %. C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> вычислено С 61.53, Н 6.71, N 7.18. ИК ν см<sup>-1</sup>: 3480, 3370, 1641, (NH); 1250, 1140, 1060, 1050 (C-O-C). <sup>1</sup>H ЯМР ([D<sub>6</sub>]DMSO, 363 К) δ<sub>H</sub> м.д.: 7.39 с (4H, NH<sub>2</sub>), 7.31-6.49 м (8H, Ar), 4.05 м (8H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 3.83 м (8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**Динитродибензо-21-краун-7 (5) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров).** Синтез осуществляли аналогично соединению 4.

T<sub>пл</sub> 118 °С. Найдено: С 53.48, Н 5.30, N 5.61 %. C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub> вычислено С 53.44, Н 5.26, N 5.67. <sup>1</sup>H ЯМР ([D<sub>6</sub>]DMSO, 363 К) δ<sub>H</sub> м.д.: 7.89-7.17 м (6H, Ar), 4.25-3.78 м (10H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). ИК ν см<sup>-1</sup>: 3086, 2940, 2878 (C-H), 1520, 1354 (NO<sub>2</sub>), 1257, 1129, 1046 (O-C-O), 867, 741, 614.

**Диаминодибензо-21-краун-7 (8) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров).** К 2.0 г (40 ммоль) соединения 5 добавляли 15 мл этанола и нагревали до температуры 60-70 °С. Затем медленно вводили 5.0 мл гидразин-гидрата и 0.4 г никеля Ренея. Продолжали перемешивание реакционной массы при температуре 60-70 °С до полного обесцвечивания раствора (30-35 мин). Раствор фильтровали горячим и охлаждали. Выпавший осадок фильтровали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Получали 1.60 г (91 %) смеси изомеров соединения 8, которое не нуждается в дополнительной очистке. T<sub>пл</sub> 43-46 °С. Найдено: С 60.95, Н 6.99, N 6.63 %. C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> вычислено С 60.83, Н 6.91, N 6.45. ИК ν см<sup>-1</sup>: 3478, 3377, 1639, (NH); 1255, 1143, 1062, 1051 (C-O-C). <sup>1</sup>H ЯМР ([D<sub>6</sub>]DMSO, 363 К) δ<sub>H</sub> м.д.: 7.38 с (4H, NH<sub>2</sub>), 7.39-6.42 м (6H, Ar), 4.08 м (8H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 3.89-3.66 м (12 H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**Динитродибензо-24-краун-8 (6) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров).** Синтез осуществляли аналогично соединению 4 и перекристаллизовывали из изобутилового спирта. T<sub>пл</sub> 96-98 °С. Найдено: С 53.39, Н 5.55, N 5.24 %. C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub> вычислено С 53.43, Н 5.57, N 5.19. <sup>1</sup>H ЯМР ([D<sub>6</sub>]DMSO, 363 К) δ<sub>H</sub> м.д.: 7.87-7.13 м (6H, Ar), 4.20 м (8H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 3.80 м и 3.67 с (16H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). ИК ν см<sup>-1</sup>: 3086, 2940, 2878 (C-H), 1523, 1359 (NO<sub>2</sub>), 1256, 1127, 1046 (O-C-O), 860, 613.

**Диаминодибензо-24-краун-8 (9) (смесь 4,4'- и 4,5'-изомеров).** К 2.0 г (37 ммоль) соединения 6 добавляли 15 мл этанола и нагревали до температуры 60-70 °С. Затем медленно вводили 5.0 мл гидразин-гидрата и 0.4 г никеля Ренея. Продолжали перемешивание реакционной массы при температуре 60-70 °С до полного обесцвечивания раствора (20-25 мин). Раствор фильтровали горячим. Фильтрат упаривали до получения коричневого масла. Продукт очищали флеш-хроматографией, элюент – хлороформ. Получали 1.50 г (84 %) смеси изомеров соединения 9. T<sub>пл</sub> 133-135 °С. Найдено: С 60.29, Н 7.01, N 5.98 %. C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> вычислено С 60.25, Н 7.11, N 5.86. ИК ν см<sup>-1</sup>: 3460, 3360, 1644, (NH); 1251, 1143, 1060, 1055 (C-O-C). <sup>1</sup>H ЯМР ([D<sub>6</sub>]DMSO, 363 К) δ<sub>H</sub> м.д.: 7.43 с (4H, NH<sub>2</sub>), 7.30-6.47 м (6H, Ar), 4.05 м (8H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 3.83-3.79 м (16H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**Общая методика получения нанокмозита Fe@C-дибензокраун-эфир.** Для удаления непокрытого углеродной оболочкой железа навеску нанопорошка Fe@C (0.6 г) выдерживали в 15 мл раствора HCl-H<sub>2</sub>O (1:1) в течение 1 часа. Затем порошок промывали водой (до нейтральной реакции) и этиловым спиртом. К раствору соответствующего диаминозамещенного дибензокраун-эфира 7, 8, 9 (1.4 ммоль) в 3 мл воды добавляли 2.1 мл концентрированной HCl и 4 мл водного раствора NaNO<sub>2</sub> (0.2 г, 2.8 ммоль) при температуре 0-5 °С. Полученный диазараствор приливали к Fe@C в растворе HCl и обрабатывали ультразвуком 30 мин. Реакционная смесь при этом нагревалась до 70 °С. Далее реакционную смесь охлаждали до 45 °С и перемешивали в течение 3 часов. Полученный нанокмозит Fe@C-дибензокраун-эфир центрифугировали, промывали водой и этиловым спиртом до бесцветных промывных вод. Сушили до постоянного веса на воздухе.

**Нанокмозит Fe@C-дибензо-18-краун-6 (13).** Данные элементного анализа см. Таблицу 2. ИК ν см<sup>-1</sup>: 2915(C-H<sub>2</sub>), 1590, 1504, 1451 (C-H, Ar), 1354, 1256, 1216, 1131, 1054 (C-O-C), 946, 744.

**Нанокмозит Fe@C-дибензо-21-краун-7 (14).** Данные элементного анализа см. Таблицу 3. ИК ν см<sup>-1</sup>: 2877 (C-H<sub>2</sub>), 1591, 1503, 1450 (C-H, Ar), 1350, 1256, 1219, 1129, 1053 (C-O-C), 942, 742.

Наноккомпозит  $Fe@C$ -добензо-24-краун-8 (15). Данные элементного анализа см. Таблицу 3. ИК  $\nu$   $cm^{-1}$ : 2923, 2868 (C-H), 1593, 1504, 1452 (C-H, Ar), 1258, 1218, 1125, 1052 (C-O-C), 948, 743.

Общая методика сорбции катионов  $Yb^{3+}$ . Сорбцию катионов иттербия твердыми (порошкообразными) краун-эфирами и композитами на их основе проводили по известной методике.<sup>[6]</sup> Готовили 10 мл раствора содержащего 100 мг/л ионов иттербия, подкисляли соляной кислотой до концентрации 0.1 М и добавляли 100 мг сорбента. Сорбцию проводили в течение двух суток, затем раствор фильтровали и определяли содержание иттербия спектрофотометрически в присутствии арсеназо I на приборе КФК-2 при длине волны 590 нм и толщине поглощающего слоя 5 мм.

Общая методика десорбции катионов  $Yb^{3+}$ . К 10 мл дистиллированной воды добавляли 100 мг композита с сорбированными катионами  $Yb^{3+}$ . Десорбцию проводили в течение двух суток, затем раствор фильтровали и определяли содержание иттербия спектрофотометрически в присутствии арсеназо I на приборе КФК-2 при длине волны 590 нм и толщине поглощающего слоя 5 мм.

## Обсуждение результатов

Разработаны методы ковалентного связывания молекул добензокраун-эфиров **1-3** с наночастицами  $Fe@C$ . Синтезированы динитрозамещенные бензокраун-эфиры **4-6** в виде смеси 4,4' и 4,5'-изомеров.<sup>[7]</sup> Смесь 4,4' и 4,5'-изомеров соединений **4-6** использовали для получения диаминозамещенных добензокраун-эфиров **7-9** (Схема 1). Существующие способы получения диамино соединения **7** предусматривают разделение смеси изомеров, полученной после нитрования соединения **1** на 4,4'- и 4,5'-изомеры, которые далее очищают и гидрируют раздельно.<sup>[8-10]</sup> Эти методики сложны и требуют большого

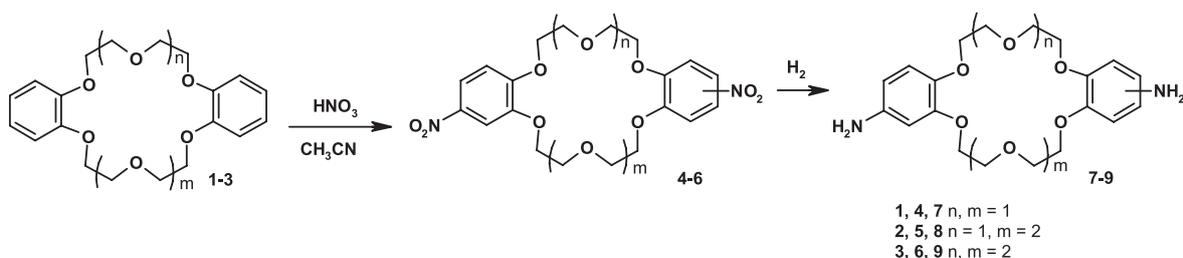
расхода растворителей. В связи с этим нами оптимизирован метод получения соединения **7**. Предложено смесь изомеров соединения **4** гидрировать совместно в смеси диоксан-этанол в присутствии никеля Ренея и гидразин-гидрата. Полученная таким образом смесь изомеров не нуждается в дополнительной очистке и может сразу использоваться в реакции диазотирования. Разработанная методика была применена для синтеза диаминозамещенных краун-эфиров **8, 9**, которые также были получены в виде смеси 4,4'- и 4,5'- изомеров.

Иммобилизацию диаминопроизводных добензокраун-эфиров **7-9** осуществляли через стадию получения солей диазония **10-12** (Схема 2) и их конденсацию с углеродной оболочкой наноккомпозита  $Fe@C$  путем формирования С-С связи между атомом углерода бензольного кольца краун-эфира и углеродным атомом оболочки.

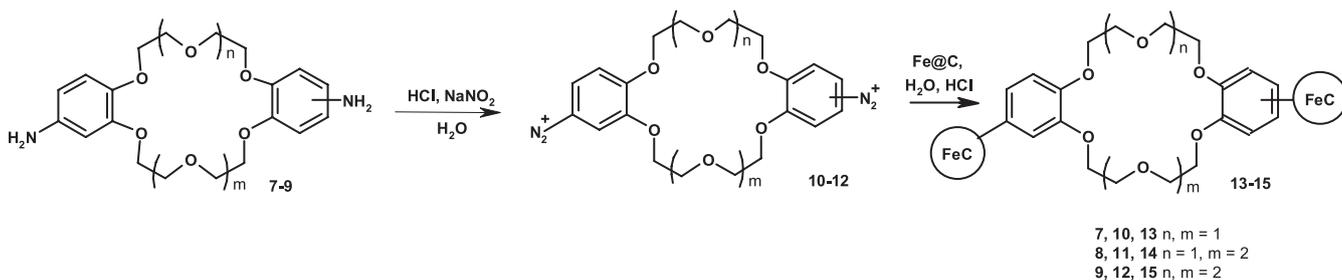
Перед введением наноккомпозита в реакцию для удаления непокрытого углеродной оболочкой железа частицы  $Fe@C$  обрабатывали концентрированной соляной кислотой. Потери веса при обработке соляной кислотой составили 20-25 %, при этом по данным элементного анализа соотношение Fe/C уменьшалось в 1.25 раза (Таблица 1).

**Таблица 1.** Потери железа при обработке частиц  $Fe@C$  соляной кислотой.

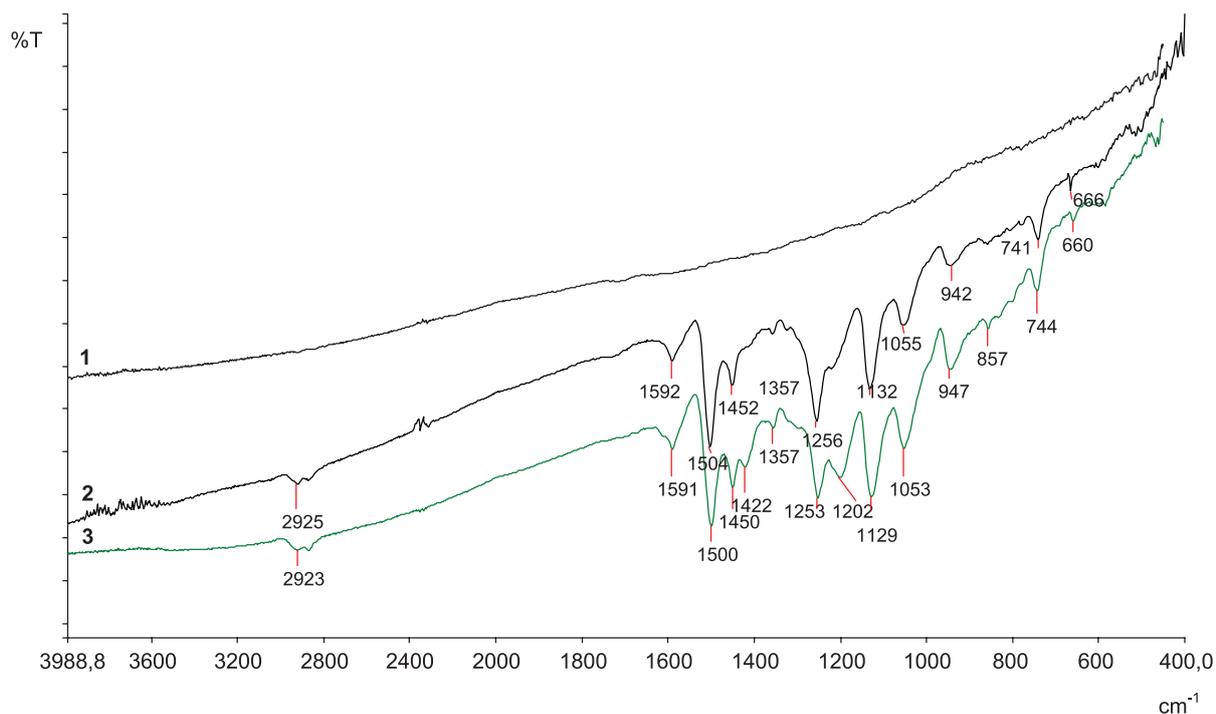
Образец	Данные элементного анализа		
	C, %	H, %	Fe, %
$Fe@C$ исходный	21.61	-	72.16
$Fe@C$ обработанный HCl	25.74	-	74.26



**Схема 1.**



**Схема 2.**



**Рисунок 1.** ИК-спектры 1- исходный Fe@C; 2 - дибензо-18-краун-6, привитый на Fe@C (композит **13**); 3- дибензо-18-краун-6 (соединение **1**).

Оптимизация стадии конденсации соли диазония с углеродной оболочкой нанокompозита была проведена на примере синтеза композита **13** из диаминозамещенного краун-эфиром **7**. Проведение данной стадии при нагревании позволило получить образец с содержанием дибензо-18-краун-6 **1** 21 %. Обработка реакционной массы ультразвуком позволила увеличить степень иммобилизации соединения **1** в 2 раза. Стоит отметить, что при облучении ультразвуком реакционная масса разогревалась до 70 °С. Иммобилизация соединения **1** на поверхности частиц Fe@C подтверждена методами ИК-спектроскопии (Рисунок 1) и элементного анализа (Таблица 2).

Известно, что краун-эфиры способны выступать в качестве лигандов, образуя комплексы как с катионами металлов, так и с малыми органическими молекулами. Для исключения возможности встраивания амино- или диазо-групп соединений **7** или **10** во внутримолекулярную полость соседних молекул, стадия иммобилизации была проведена в присутствии хлорида калия. Предполагалось, что ионы калия займут внутримолекулярную

полость краун-эфиров, предотвратив при этом образование нежелательных комплексов. Однако использование хлорида калия в сочетании с ультразвуком привело к снижению степени иммобилизации дибензо-18-краун-6 (Таблица 2, эксперимент 4).

Таким образом, наибольшей степени иммобилизации дибензо-18-краун-6 на поверхность нанокompозита Fe@C удалось достичь при проведении стадии конденсации диазосоединения **10** с наночастицами Fe@C в условиях ультразвукового облучения (Таблица 2, эксперимент 3). Разработанная методика была применена для модификации наноразмерного Fe@C следующими дибензокраун-эфирами: дибензо-24-краун-8 (**2**) и дибензо-21-краун-7 (**3**). Были получены композиты **14** и **15** с содержанием дибензокраун-эфиров 0.42 и 0.82 ммоль/г соответственно.

Исследована сорбция катионов иттербия композитами **13-15** из 0.1 М растворов HCl и отмечена практически количественная сорбция катионов иттербия (Таблица 4). Изучение сорбции катионов иттербия порошкообразными краун-эфирами<sup>[6]</sup> в указанных

**Таблица 2.** Количество дибензо-18-краун-6, иммобилизованного на поверхность частиц Fe@C в зависимости от условий.

Условия реакции	Данные элементного анализа*			Содержание краун-эфиром <b>1</b> , %	Содержание краун-эфиром <b>1</b> , ммоль/г
	C, %	H, %	Fe, %		
1 исходный Fe@C	25.74	-	74.26	-	-
2 нагревание	34.47	2.15	53.43	21	0.58
3 ультразвук	43.73	3.47	35.42	45	1.25
4 ультразвук в присутствии KCl	35.46	1.92	48.20	26	0.72

\* В образцах азот отсутствует.

**Таблица 3.** Количество дибензокраун-эфиров **2** и **3**, иммобилизованных на поверхность частиц Fe@C.

	Соединение	Данные элементного анализа*			Содержание краун-эфира <b>2</b> , %	Содержание краун-эфира <b>3</b> , ммоль/г
		C, %	H, %	Fe, %		
1	Композит <b>14</b>	30.87	1.38	60.13	19	0.42
2	Композит <b>15</b>	35.53	2.18	50.14	33	0.82

\* В образцах азот отсутствует.

условиях показало полное отсутствие сорбции катионов иттербия. Следовательно, включение дибензо-краун-эфиров в структуру Fe@C, позволило получить эффективные сорбенты иттербия для его извлечения из слабых кислотных растворов. Полученные результаты можно объяснить различной доступностью молекул краун-эфира в порошкообразном состоянии и на поверхности композита Fe@C-дибензокраун-эфир. Следует отметить легкость процесса десорбции катионов иттербия с сорбента. Отмывка композита дистиллированной водой позволила десорбировать 97 % катионов иттербия.

**Таблица 4.** Процент сорбции катионов иттербия из 0.1 М растворов HCl композитами Fe@C-дибензокраун-эфир, исходными дибензокраун-эфирами и Fe@C.

Сорбент		Процент сорбции Yb <sup>3+</sup>
немодифицированный Fe@C		0
<b>1</b>	Дибензо-18-краун-6	0
<b>2</b>	Дибензо-21-краун-7	0
<b>3</b>	Дибензо-24-краун-8	0
<b>13</b>	Fe@C-Дибензо-18-краун-6	100
<b>14</b>	Fe@C-Дибензо-21-краун-7	90.9
<b>15</b>	Fe@C-Дибензо-24-краун-8	100

## Заключение

Путем формирования ковалентных C-C связей осуществлена химическая прививка дибензокраун-эфиров к поверхности магнитных частиц Fe@C. Показано, что сорбционная способность полученных компо-

зитов в отношении катионов иттербия из слабых кислотных растворов составляет 90.9-100 %.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (Программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ-3656.2014.3).

## Список литературы

### References

1. Nesterov S.V. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 769-782.
2. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A., Lamb J.D., Christensen J.J., Sen D. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 271-239.
3. Grass R.N., Athanassiou E.K., Stark W.J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 4909-4912.
4. Tsurin V.A., Yermakov A.E., Uimin M.A., Mysic A.A., Shchegoleva N.N., Gaviko V.S., Maikov V.V. *Fizika Tverdogo Tela* **2014**, *56(2)*, 287-300 (in Russ.).
5. Bartoshevich R., Mechnikovska-Stoliarchik V., Opshondek B. *Methods of Reduction of Organic Compounds*. Moscow: I.-L., **1960**. 406 p. (in Russ.) [Бартошевич Р., Мечниковская-Столярчик В., Опшондек Б. *Методы восстановления органических соединений*. М.: ИИЛ, **1960**. 406 с.].
6. Yakshin V.V., Vilkova O.M., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kotlyar S.A. *Macroheterocycles* **2010**, *3*, 114-120.
7. Kalishevich V.S., Gren` A.I., Timofeev O.C. Patent USSR № 1198075, **1985** (in Russ.).
8. Feigenbaum W.M., Michel R.H. *J. Polym. Sci., Part A-1, Polym. Chem.* **1977**, *9(3)*, 817-820.
9. Shchori E., Jagur-Grodzinski J., Sporer M. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3842-3846.
10. Reichemann B., Ebhard K.-B., Umland F. *Z. Naturforsch.* **1984**, *39B(4)*, 542-543.

Received 03.04.2014

Accepted 14.04.2014