

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ЗАМЕЩЁННЫХ ОКСОПИРРОЛА И ОКСОПИРРОЛИНИЛА

Н.П. Русакова¹, А.С. Щенухина¹, В.В. Туровцев²

¹Тверской государственной университет, г. Тверь

²Тверской государственной медицинский университет, г. Тверь

Оптимизированы и рассмотрены девять пиррольных структур: пять молекул и четыре радикала. Анализ топологии электронной плотности в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» показал в 2-оксо-3-метил-4-винилпирроле, 2-оксо-3-метил-4-винилпирролиниле и 3-метил-4-винилпирроле наличие внутримолекулярных слабых взаимодействий, стабилизирующих пространственную конфигурацию этих соединений. Для атомных групп получены интегральные характеристики электронной плотности (заряды, объемы и спиновая плотность неспаренного электрона) девяти замещённых пиррола. В радикалах отмечена равная делокализация свободной валентности между тремя группами кольца. **Ключевые слова:** «квантовая теория атомов в молекулах», электронная плотность, внутримолекулярное слабое взаимодействие, пиррол.

Гетероциклические соединения на основе пиррола - участники многих биологических процессов. Например, в процессах фотосинтеза растений и транспорта кислорода у животных участвуют хлорофилл и гемоглобин. Многие гетероциклические соединения, в том числе обладающие требуемой структурой и необходимыми свойствами можно получить благодаря современным методам синтеза [1].

Взаимосвязь структуры соединений с их свойствами является одной из основных междисциплинарных задач. Связь структуры соединений, содержащих пиррольное ядро, с их противовоспалительными свойствами рассмотрена в работе [2], авторы которой получили ИК- и ЯМР- спектры веществ, противогрибковые - показаны в [3], противовирусные - в [4], антибактериальные - в [5], антипролиферативные - в [6], антидепрессантные - в [7], антипсихотические - в [8].

Высокая химическая активность пирролов позволяет использовать их в качестве проводников, полупроводников и изоляторов [9, 10, 11]. Использование производных пиррола в качестве основы для создания наноструктурных материалов рассмотрено в работе [12], в производстве фотоэлементов солнечных батарей [13, 14]. Пирролы, содержащие объёмные заместители, нашли применение в синтезе

флуоресцентных красителей типа BODIPY [15]. Такие красители могут использоваться как лазерные среды, маркеры, флуоресцентные переключатели, хемосенсоры, ограничители интенсивности жёсткого лазерного излучения, фотосенсибилизаторы и др. [16 - 18].

Особая роль отведена изучению слабых взаимодействий, формирующихся внутри молекул и/или между ними. Водородные связи участвуют во многих биологических процессах, определяют влияние среды на реакционную способность органических соединений, а также играют важную роль в создании материалов с заданными свойствами и в синтезе новых молекул. В публикациях [19 - 21] рассмотрены внутримолекулярные водородные связи в замещённых пирролах по данным ЯМР-спектроскопии и расчётов *ab initio*. Авторы материалов [22] усовершенствовали описание водородной связи.

Исследование структуры и свойств соединений требует использования самых разнообразных квантово-химических подходов. Кроме методов, исследуемых в работах [19-22], одним из наиболее популярных является теория функционала плотности (DFT) и квантовая теория атомов в молекулах (QTAIM) [23]. Подход QTAIM позволяет выделить топологический атом (Ω) в молекуле и соответствующую ему электронную плотность ($\rho(r)$), дальнейшее интегрирование которой позволяет получить атомные характеристики: заряды, объёмы, энергии, долю неспаренного электрона.

Объекты и методы квантово-химических вычислений

Исследование электронных характеристик проведено для девяти замещённых пиррола (I-IX); все девять объектов квантово-химического моделирования имеют общий элемент структуры – пиррольное кольцо (Рис.). Рассмотрены 5 молекул: 2-оксопиррол (I), 2-оксо-3-метилпиррол (II), 2-оксо-4-винилпиррол (III), 2-оксо-3-метил-4-винилпиррол (IV), 3-метил-4-винилпиррол (V) и четыре радикальные формы: 2-оксопирролинил (VI), 2-оксо-3-метилпирролинил (VII), 2-оксо-4-винилпирролинил (VIII), 2-оксо-3-метил-4-винилпирролинил (IX). Структуры III и IV отличаются от структур I и II наличием метильного фрагмента, замещающего атом водорода у атома 3C. В V и VI атом водорода у 4C замещён на $\text{CH}=\text{CH}_2$ по сравнению с I и II. Структуры VII и VIII в отличие от V и VI содержат метильный фрагмент у 3C. В структурах VII-IX присутствует внутримолекулярное слабое взаимодействие (ВМСВ), соединяющее атом углерода метильного фрагмента и атом водорода винильного фрагмента. В состав молекулы IX не входит атом кислорода, но она содержит оба заместителя, как и VII, VIII.

Методом DFT с функционалом B3LYP [24, 25] в программе Gaussian 03 [26] с базисом 6-311++G(3df,3pd) [27, 28] получены оптимизированные состояния замещённых пиррола (I-IX). Соответствие

полученных структур минимуму потенциальной энергии проверялось отсутствием мнимых частот нормальных колебаний ядер.

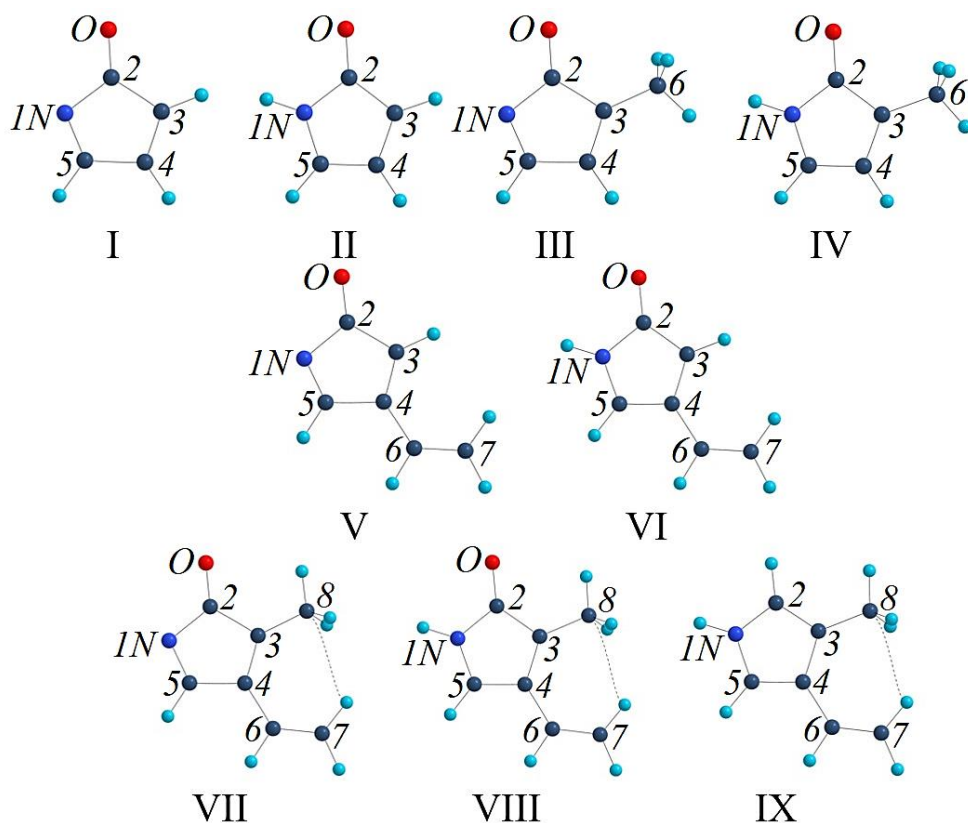


Рис.: Замещённые пиррола: 2-оксопиррол (I), 2-оксопирролинил (II), 2-оксо-3-метилпиррол (III), 2-оксо-3-метилпирролинил (IV), 2-оксо-4-винилпиррол (V), 2-оксо-4-винилпирролинил (VI), 2-оксо-3-метил-4-винилпиррол (VII), 2-оксо-3-метил-4-винилпирролинил (VIII) и 3-метил-4-винилпиррол (IX); показаны ядра атомов, связующие пути линиями, водородные взаимодействия пунктиром.

В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» [23] вычислены интегральные электронные характеристики топологических атомов (заряды ($q(\Omega)$), объёмы ($V(\Omega)$) и спиновая плотность неспаренного электрона ($\delta(\Omega)$)) с использованием программы AIMALL [29]. Свойства атомов суммированы в соответствующие параметры групп ($q(R)$, $V(R)$, $\delta(R)$) и сведены в Таблицу. Погрешность вычислений $q(R)$ составила 0,001 а.е. (1 а.е.= $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), $V(R) - 0,01 \text{ \AA}^3$, $\delta(R) - 0,1$.

Результаты и их обсуждение

Молекула 2-оксопиррола содержит в своей структуре три метина, сравнение их $q(\text{CH})$ позволяет описать перераспределение электронного заряда в сторону атома азота и кислорода карбонильной группы (Таблица). Отток $\rho(r)$ отмечен на всех группах СН, о чем свидетельствует

положительная величина $q(\text{CH})$, однако на метине с углеродом в пятом положении параметр $q(5\text{CH})$ наибольший среди $q(\text{CH})$, что указывает на переток большей доли электронного заряда с СН именно в этом положении. Таким образом, в пиррольных соединениях с несколькими группами СН наибольшими электронодонорными свойствами обладает 5СН. Изменение $q(\text{CH})$ от $-0,002$ а.е. (4СН в III) до $+0,731$ а.е. (5СН в V) показывает высокую подвижность электронной плотности метиновых групп.

Таблица:
Заряды ($q(R)$), объёмы ($V(R)$) и спиновая плотность ($\delta(R)$) групп * пиррольных соединений (I-IX)

| | 1N 1NH | 2CO 2CH | 3C 3CH | 4C 4CH | 5CH | 6CH 7CH ₂ | 6CH ₃ /8CH ₃ |
|-------------------------|-----------|------------|-----------|-----------|-------|----------------------|------------------------------------|
| $q(R)$, а.е. | | | | | | | |
| I | -1,031 | 0,238 | 0,044 | 0,020 | 0,729 | — | — |
| II | -0,753 | 0,189 | 0,028 | 0,039 | 0,497 | — | — |
| III | -1,054 | 0,228 | -0,028 | -0,002 | 0,723 | — | 0,133 |
| IV | -0,761 | 0,175 | -0,019 | 0,020 | 0,481 | — | 0,104 |
| V | -1,050 | 0,225 | 0,033 | -0,027 | 0,731 | 0,087 | — |
| VI | -0,751 | 0,181 | 0,021 | 0,016 | 0,508 | 0,026 | — |
| VII | -1,059 | 0,215 | -0,026 | -0,032 | 0,723 | 0,057 | 0,123 |
| VIII | -0,763 | 0,171 | -0,020 | 0,008 | 0,493 | 0,006 | 0,105 |
| IX | -0,813 | 0,383 | 0,004 | 0,001 | 0,415 | -0,042 | 0,050 |
| $V(R)$, Å ³ | | | | | | | |
| I | 18,42 | 26,35 | 20,02 | 20,12 | 16,84 | — | — |
| II | 19,31 | 27,30 | 20,21 | 20,14 | 18,38 | — | — |
| III | 18,51 | 26,28 | 10,80 | 20,33 | 16,82 | — | 32,14 |
| IV | 19,36 | 27,28 | 10,80 | 20,20 | 18,49 | — | 32,42 |
| V | 18,43 | 26,43 | 19,95 | 10,89 | 16,81 | 48,41 | — |
| VI | 19,31 | 27,29 | 20,04 | 10,70 | 18,18 | 49,03 | — |
| VII | 18,49 | 26,14 | 10,74 | 10,94 | 16,74 | 48,32 | 31,57 |
| VIII | 19,33 | 27,02 | 10,76 | 10,75 | 18,19 | 48,72 | 31,64 |
| IX | 19,44 | 19,07 | 10,68 | 10,88 | 18,85 | 49,20 | 32,30 |
| $\delta(R)$ | | | | | | | |
| II | 0,1 | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,4 | — | — |
| IV | 0,0 | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,4 | — | 0,0 |
| VI | 0,1 | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,4 | 0,0 | — |
| IX | 0,0 | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,4 | 0,0 | 0,0 |

**в затемненных ячейках показаны параметры, соответствующие выделенным группам первой строки, нумерация атомов С и N вправо по кольцу, затем по заместителям*

Сравнение зарядов метиновых групп молекул I, III, V, VII, IX с $q(\text{CH})$ радикальных форм II, IV, VI, VIII (Таблица) приводит к выводу о снижении подвижности электронной плотности на 3СН и 5СН, увеличению на 4СН в соответствующих пирролинах. Появление неспаренного электрона в радикалах оказывает влияние и на заряд карбонила - $q(\text{C}(\text{O}))$ снижается на 0,049 а.е., 0,053 а.е., 0,044 а.е. и 0,044 а.е. по сравнению с соответствующими оксопирролами. При этом спиновая плотность неспаренного электрона - $\delta(R)$ радикалов, классически относящаяся к 5СН, делокализована примерно в равных долях между группами цикла 5СН, 2СО и 3С/3СН. А учитывая, что в II, IV, VI, VIII именно на группах в мета положениях от 5СН (2СО, 3СН и самой 5 СН) наблюдается снижение подвижности $\rho(r)$ и уменьшение их $q(R)$, логично сделать заключение о формировании их $q(R)$ за счет электронной плотности неспаренного электрона (по сравнению с аналогичными молекулами).

Оксопирролины содержат в структуре кольца аминогруппу (-NH-), тогда как в оксопирролах атом азота структурирован в виде имина (=N-) (Рис.), поэтому сравнение этих двух групп проведено по интегральным электронным характеристикам атомного бассейна азота. В молекулах N стягивает в свою сторону электронную плотность с кольца, понижая таким образом заряд своего бассейна (Таблица), в радикалах донором $\rho(r)$ для N кроме цикла является и водород. Поэтому, в II, IV, VI, VIII, IX значение $q(\text{NH})$ больше, чем $q(\text{N})$ в I, III, V, VII, но заряд атома азота в (-NH-) меньше, чем в (=N-). Так он снижается на 0,134 а.е. в II и VI, на 0,139 а.е. в IV и на 0,144 а.е. в VIII по сравнению с оксопирролом.

Понижение заряда групп (-NH-), (=N-) и (C(O)) связано не только с наличием неспаренного электрона в радикалах, но и присутствием в структуре заместителей CH_3 и $\text{CH}=\text{CH}_2$. Их электронная плотность перераспределяется в сопряженную систему кольца, причём доля $\rho(r)$ отдаваемая CH_3 в сторону N несколько выше, чем $\text{CH}=\text{CH}_2$, что отражено в самых низких $q(\text{N})$ (Таблица). Влияют заместители и на снижение заряда карбонила по отношению к $q(\text{C}(\text{O}))$ молекулы 2-оксопиррола на 0,010 а.е., 0,013 а.е., 0,023 а.е. в структурах III, V и VII соответственно. При этом, самые отрицательно заряженные атомные бассейны азот- и кислород содержащих групп находятся в соединениях VII-IX, обладающих двумя заместителями.

Заряд метильной и винильной групп в молекулах несколько выше, чем в соответствующих радикалах. Таким образом, часть электронной плотности с групп цикла перетекает в сторону заместителей, в результате чего $q(\text{CH}_3)$ в IV снижается на 0,029 а.е. и в VIII уменьшается на 0,018 а.е.

по сравнению с III и VII, а $q(\text{CH}=\text{CH}_2)$ становится меньше на 0,061 а.е. в радикале VI и на 0,051 а.е. в VIII в сопоставлении с $q(\text{CH}=\text{CH}_2)$ молекул V и VII (Таблица). Самые малые $q(\text{CH}_3)$ и $q(\text{CH}=\text{CH}_2)$ в молекуле 3-метил-4-винилпиррола (IX), наличие в структуре IX метиновой группы вместо карбонила приводит к значительному понижению не только электронных зарядов заместителей, но и всех кольцевых групп.

Изменения объемов групп в основном отвечают изменениям их зарядов – увеличению $V(R)$ сопутствует снижение их электронного заряда и отток в их сторону плотности неспаренного электрона или $\rho(r)$ заместителей: CH_3 , $\text{CH}=\text{CH}_2$ (Таблица). Однако в случае 4СН структур I, II, углерода в третьей позиции - 3С пар III, IV и VII, VIII отмечается неизменность их $V(R)$, тогда как значения $q(R)$ достаточно отличаются, чтобы ожидать и различие в $V(R)$. В 3-метил-4-винилпирроле отмечено максимальное увеличение $V(\text{CH}_3)$, $V(\text{CH}=\text{CH}_2)$ по сравнению с аналогичными параметрами кислородсодержащих молекул.

Наличие неспаренного электрона и ядра атома водорода в оксопирролинах II, IV, VI, VIII сопровождается увеличением объема всей структуры на $3,59 \text{ \AA}^3$, $3,67 \text{ \AA}^3$, $3,63 \text{ \AA}^3$ и $3,47 \text{ \AA}^3$ по сравнению с соответствующими оксопирролами I, III, V, VII. Основная, но не равная доля в увеличение объема соединения приходится на вклад $V(R)$ циклов, тогда как $V(R)$ заместителей увеличивается менее значительно на $0,28 \text{ \AA}^3$ для $V(\text{CH}_3)$ в IV, на $0,62 \text{ \AA}^3$ для $V(\text{CH}=\text{CH}_2)$ в VI и на $0,40 \text{ \AA}^3$ для $V(\text{CH}=\text{CH}_2)$ и $0,07 \text{ \AA}^3$ для $V(\text{CH}_3)$ в VIII (Таблица). Таким образом, в увеличении объема метила участвует меньшая доля плотности неспаренного электрона, чем в увеличении $V(\text{CH}=\text{CH}_2)$.

Среди рассматриваемых молекул максимальное значение объема, занимаемое группами кольца $V(u)$, у 2-оксопиррола ($V(u) = 101,75 \text{ \AA}^3$). С появлением заместителей в III, V, VII оно уменьшается и, чем больше $V(R)$ замещающей группы, тем меньше $V(u)$. Самым малым $V(u)$ обладает соединение VII с двумя заместителями, его $V(u) = 83,05 \text{ \AA}^3$, поскольку $V(\text{CH}_3)$ в III меньше $V(\text{CH}=\text{CH}_2)$ из V (Таблица), то и $V(u)$ ожидаемо меньше у структуры V (на $9,24 \text{ \AA}^3$ по сравнению с I), чем у III (на $8,99 \text{ \AA}^3$ по сравнению с I). Таким образом, получено пространственное (стерическое) влияние объема заместителя на изменение $V(u)$ в оксопирролах и их радикалах.

Выводы:

В работе показано, что основной вклад в понижение зарядов групп N и C(O) в молекулах III, V и VII вносит наличие заместителей, в то время как в радикалах подобные изменения связаны с появлением неспаренного электрона и ядра атома водорода. Рассмотрено участие в электронном заряде метильного и винильного заместителей электронной плотности кольцевых групп в положении 2, 3 и 5 в IV, VI, VIII. Отмечена высокая подвижность электронной плотности метиновых групп и их

значительные электронодонорные свойства, которые снижаются в оксопирролинах. Выявлена равная локализация (делокализация) свободной валентности в радикальных структурах II, IV, VI, VIII на группах 5СН, 2СО и 3С/3СН, находящихся в мета положении по отношению к друг другу. Описано пространственное влияние величины объема заместителя на изменение объема кольца и представлен вклад свободной валентности и водородного ядра в увеличение объема всей структуры.

Список литературы

1. Ivanov A.V., Shcherbakova V.S., Sobenina L.N. // Russ. Chem. Rev. 2023. V. 92. № 9. 28 p.
2. Harrak Y., Rosell G., Daidone G., Plescia S., Schillaci D., Pujol M.D. // Bioorg. Med. Chem. 2007. V. 15. P. 4876 – 4890.
3. Jana G.H., Jain S., Arora S.K., Sinha N. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. V. 15. P. 3592 – 3595.
4. He X.-Y., Zou P., Qiu J., Hou L., Jiang S., Liu S., Xie L. // Bioorg. Med. Chem. 2011. V. 19. P. 6726 – 6734.
5. Joshi S.D., Joshi A., Vagdevi H.M., Vaidya V.P. // Indian J. Pharm. Educ. Res. 2010. V. 44. P. 148 – 155.
6. Padrón J.M., Tejedor D., Santos-Expósito A., García-Tellado F., Martín V.S., Villar J. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. V. 15. P. 2487 – 2490.
7. Kang S.Y., Park E.-J., Park W.-K., Kim H.J., Choi G., Jung M.E., Seo H.J., Kim M.J., Pae A.N., Kim J., Lee J. // Bioorg. Med. Chem. 2010. V. 18. P. 6156 – 6169.
8. Bergauer M., Hübner H., Gmeiner P. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2002. V. 12. P. 1937 – 1940.
9. Panda S.K., Bandyopadhyay D. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 310. № 1. P. 012113.
10. Джоуль Дж., Миллс К. // Химия гетероциклических соединений. М.: Мир. 2004. 728 с.
11. Kim H., Van N.P.T., Kim C., Seo S. // J. Nanosc. Nanotech. 2017. V. 17. P. 4312 – 4317.
12. Ji J., Zhu W., Li J., Wang P., Liang Y., Zhang W., Yin X., Wu B., Li G. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. V. 9. № 22. P. 19124 – 19134.
13. Lin F., Huang W., Sun H., Xin J., Zeng H., Yang T., Li M., Zhang X., Ma W., Liang Y. // Chemistry of Materials. 2017. V. 29. P. 5636 – 5645.
14. Wang Z., Liang M., Dong H., Gao P., Su Y., Cai P., Ding S., Chen J., Xue S. // Org. Lett. 2017. V. 19. P. 3711 – 3714.
15. Chen J., Burghart A., Derecskei-Kovacs A., Burgess K. // JOC. 2000. V. 65. P. 2900 – 2906.
16. Albrecht M., Lippach A., Exner M.P., Jerbi J., Springborg M., Budisa N., Wenz G. // Org. Biomol. Chem. 2015. V. 13. P. 6728 – 6736.
17. Boens N., Wang L., Leen V., Yuan P., Verbelen B., Dehaen W., Van der Auweraer M., De Borggraeve W.D., Van Meervelt L., Jacobs J., Beljonne D., Tonnelé C., Lazzaroni R., Ruedas-Rama M.J., Orte A., Crovetto L., Talavera

- E.M., Alvarez- Pez J.M. // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2014. V. 118. P. 1576 – 1594.
18. Kusaka S., Sakamoto R., Kitagawa Y., Okumura M., Nishihara H. // *Chem. As. J.* 2013. V. 8. P. 723 – 727.
19. Afonin A.V., Ushakov I.A., Sobenina L.N., Stepanova Z.V., Petrova O.V., Trofimov B.A. // *Magn. Reson. Chem.* 2005. V. 44. P. 59 – 65.
20. Afonin A.V., Ushakov I.A., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. // *Magn. Reson. Chem.* 2007. V. 45. P. 220 – 230.
21. Afonin A.V., Ushakov I.A., Pavlov D.V., Ivanov A.V., Mikhaleva A.I. // *Magn. Reson. Chem.* 2010. V. 48. P. 685 – 692.
22. Arunan E., Desiraju G. R., Klein R. A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J. J., Hobza P., Kjaergaard H. G., Legon A. C., Mennucci B., Nesbitt D. J. // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. № 8. P. 1637 – 1641.
23. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер; пер. с англ. М.: Мир. 2001. 532 с.
24. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 45. P. 11623 – 11627.
25. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. // *Chemical Physics Letters*. 2004. V. 393. № 1-3. P. 51 – 57.
26. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
27. Blaudeau J. -P., McGrath M. P., Curtiss L. A., Radom L. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 5016 – 5021.
28. Jabłoński M., Palusiak M. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. № 47. P. 12498 – 12505.
29. Todd A. Keith: AIMAll (Version 19.10.12, Professional). 2011. (<http://aim.tkgristmill.com>.)

Об авторах:

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35); e-mail: Rusakova.NP@tversu.ru

ЩЕНУХИНА Алина Сергеевна – студентка второго года обучения направления 04.04.01 (магистратура), профиль «физическая химия» Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35); e-mail: alinaschenuhina@gmail.com

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверского государственного медицинского университета Росздрава РФ (170100, г. Тверь, ул. Советская, 4); e-mail: turtsma@tversu.ru

ELECTRONIC STRUCTURE OF SUBSTITUTED OXOPYRROLE AND OXOPYRROLINYL

N.P. Rusakova¹, A.S. Schenukhina¹, V.V. Turovtsev²

¹ Tver State University, Tver

² Tver State Medical University, Tver

Nine pyrrole structures were optimized and considered: five molecules and four radicals. Analysis of the electron density topology within the framework of the “quantum theory of atoms in molecules” showed the presence of intramolecular weak interactions in 2-oxo-3-methyl-4-vinylpyrrole, 2-oxo-3-methyl-4-vinylpyrrolinyl and 3-methyl-4-vinylpyrrole, stabilizing the spatial configuration of these connections. The integral characteristics of the electron density of atomic groups (charges, volumes and spin density of the unpaired electron) of nine substituted pyrroles were obtained. The radicals show equal delocalization of free valence between the three groups of the ring.

Keywords: *quantum theory of atoms in a molecule, QTAIM, electron density, intramolecular weak interaction, hydrogen bonding, pyrrole.*

Дата поступления в редакцию: 16.04.2024.

Дата принятия в печать: 23.04.2024.