

УДК 547.972.3+544.526:542.952.1

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФЛАВОНОЛОВ.

I. МЕХАНИЗМ ПРОТОНИРОВАНИЯ ФЛАВОНОЛОВ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

В.В.Мороз, А.Г.Чалый, А.Д.Рошаль

НИИ химии при Харьковском национальном университете им. В.Н.Каразина, 61077, г. Харьков, пл. Свободы, 4. E-mail: alexandre.d.rochal@univer.kharkov.ua

Ключевые слова: флавонолы; протолитические формы; протонирование; электронная спектроскопия

Изучены кислотно-основные и спектральные характеристики протолитических форм флавонола и 4'-N,N-диметиламинофлавонола. Показано, что в возбужденном состоянии происходит инверсия констант протонирования 4'-N,N-диметиламинофлавонола. Однако в силу низкой скорости репротонирования форм в S₁ состоянии последовательность протонирования основных центров в S₀ и S₁ состояниях одинакова.

THE ACID-BASIC PROPERTIES OF FLAVONOLS.

I. THE MECHANISM OF FLAVONOL PROTONATION IN THE GROUND AND EXCITED STATES

V.V.Moroz, A.G.Chaly, A.D.Roshal

The acid-basic and spectral characteristics of the protolythic forms of flavonol and 4'-N,N-dimethylaminoflavonol have been investigated. It has been shown that the inversion of 4'-N,N-dimethylaminoflavonol protonation constants takes place in the excited state. However, because of a low re-protonation rate of the protolythic forms in the S₁ state, the sequence of protonation of the basic centres remains the same the in S₀ and S₁ states.

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛАВОНОЛІВ.

I. МЕХАНІЗМ ПРОТОНУВАННЯ ФЛАВОНОЛІВ В ОСНОВНОМУ ТА ЗБУДЖЕНОМУ СТАНАХ

В.В.Мороз, А.Г.Чалий, О.Д.Рошаль

Досліджено кислотно-основні і спектральні характеристики протолітичних форм флавонолу і 4'-N,N-диметиламінофлавонолу. Показано, що у збудженому стані відбувається інверсія констант протонування 4'-N,N-диметиламінофлавонолу. Однак через невелику швидкість репротонування протолітичних форм у S₁ стані послідовність протонування основних центрів у S₀ і S₁ станах є однаковою.

Производные флавонола (3-гидрокси-2-фенилхромона) (схема 1) являются перспективными флуоресцентными зондами, используемыми как для оценки полярности и протонодонорной способности окружающей среды [1-4], так и для детекции ионов металлов в растворах [5-7].

Важной особенностью флавонолов является значительное изменение кислотно-основных свойств орто-гидроксикарбонильных (ОГК) группировок в возбужденном состоянии, что приводит к фотопереносу протона (ФПП) и появлению характерной двухполосной флуоресценции.

Исследованию переноса протона во флавонолах посвящено большое количество работ [8-13]. Показано, что решающим фактором, приводящим к ФПП, является значительное увеличение кислотности 3-гидроксигруппы ОГК фрагмента в возбужденном состоянии. Так, например, для соединения 1a в метаноле рK_a при возбуждении изменяется от 8 до -1 [6]. Фотодиссоциация образовавшейся сильной кислоты сопровождается переносом протона через внутримолекулярную водородную связь и последующим протонировани-

ем атома кислорода карбонильной группы. Структура образующегося при этом фототаутомера представлена на схеме 1.

В указанных выше работах основное внимание уделено изменению кислотных свойств 3-гидроксигруппы, поскольку она является донором протона и от ее кислотности зависит кинетические характеристики ФПП и спектральные свойства молекул в целом. Тем не менее, вторым не менее важным фактором, влияющим на ФПП, являются протонакцепторные свойства группы-приемника, карбонильной группы, основность которой при переходе в возбужденное состояние также

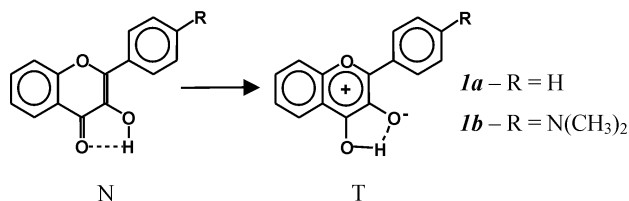


Схема 1. Структуры нейтральной (N) и фототаутомерной (T) форм исследуемых флавонолов 1a и 1b.

Таблица 1

Спектральные характеристики протолитических форм и комплексов 1a и 1b*

Вещество / форма		Метанол / вода			Ацетонитрил		
		λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{st}$	λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{st}$
1a	нейтральная форма	343	410** 536	4760 10520	339	404** 526	4740 10480
	катион	372	435	3900	-	-	-
	комплекс с Li+	403	426	1340	404	слаб.	-
1b	нейтральная форма	404	541	6260	397	526** 578	6190 7900
	катион	343	406	4490	342	525	11120
	дикатион	373	439	4040	-	-	-
	комплекс с Li+	452	560	4840	447	548	4120

* λ_{abs} , λ_{fl} - положения полос поглощения и испускания, нм; $\Delta\nu_{st}$ - Стоксов сдвиг флуоресценции, см⁻¹.

** в верхней строке приведены параметры формы N, в нижней - параметры формы T.

значительно повышается. К сожалению, кислотно-основные свойства карбонильного фрагмента флавонолов и его влияние на параметры ФПП в настоящее время изучены недостаточно.

Особый интерес представляют производные флавонолов, имеющие несколько взаимосвязанных протонноакцепторных групп. Это, в первую очередь, касается 4'-N,N-диалкиламинофлавонолов, аминогруппы которых могут выступать в качестве конкурентов в процессе протонирования.

Целью настоящей работы являлось сравнительное изучение процессов протонирования и исследование взаимодействия основных групп флавонолов в основном и возбужденном состояниях.

Поскольку в случае соединения 1b молекулы имеют протонноакцепторные группы разных типов, для уточнения механизма протонирования последних авторы также изучали поведение исследуемых соединений в присутствии перхлората лития. Ионы лития являются менее жесткими кислотами, чем протоны, поэтому они не взаимодействуют с атомами азота аминогрупп, но при этом связываются с атомами кислорода карбонильных фрагментов. Таким образом, сравнивая спектральные эффекты при увеличении кислотности и концентрации LiClO₄, авторы разделяли процессы, обусловленные связыванием протона с протонноакцепторными группами разных типов.

Основные свойства исследуемых соединений, а также изменение спектральных свойств при переходах между протолитическими формами было исследовано методами спектрофотометрического и спектрофлуориметрического титрования. Спектральные характеристики обнаруженных протолитических форм и параметры равновесия между ними приведены в таблицах 1 и 2.

На рис. 1 показано, что титрование флавонола 1a водным раствором серной кислоты приводит к значительному батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения (2260 см⁻¹). Это обусловлено протонированием атома кислорода карбонильной группы с последующей делокализацией положительного заряда на хромоновом фрагменте молекулы 1a и образованием бензопирилиевого катиона, имеющего меньшую энергию длинноволнового перехода.

Соединение 1a имеет высокую скорость ФПП и низкую константу скорости флуоресценции нейтральной формы N. Поэтому в его спектрах флуоресценции независимо от растворителя наблюдается слабая флуоресценция нейтральной формы и интенсивная полоса испускания фототауомера. Увеличение концентрации кислоты приводит к исчезновению полос испускания обеих форм и появлению полосы катиона при 435 нм¹. Наблюдаемые спектральные эффекты соответствуют описанным в статье [14].

Таблица 2

Константы основности протолитических форм 1a и 1b*

	pK _{b1}		ΔpK_{b1}	pK _{b2}		ΔpK_{b2}
	S ₀	S ₁		S ₀	S ₁	
1a	-2,82±0,03	1,95	+4,77	-	-	-
1b	2,67±0,02	-6,58	-9,25	-3,52±0,04	1,40	+4,92

* величины pK_{b1} 1a и pK_{b2} 1b являются смешанными, константа pK_{b1} 1b - концентрационная.

¹ Флуоресценцию катиона наблюдали только в водных растворах, поскольку получить концентрацию кислоты, необходимую для протонирования 1a в ацетонитриле, невозможно вследствие разложения растворителя.

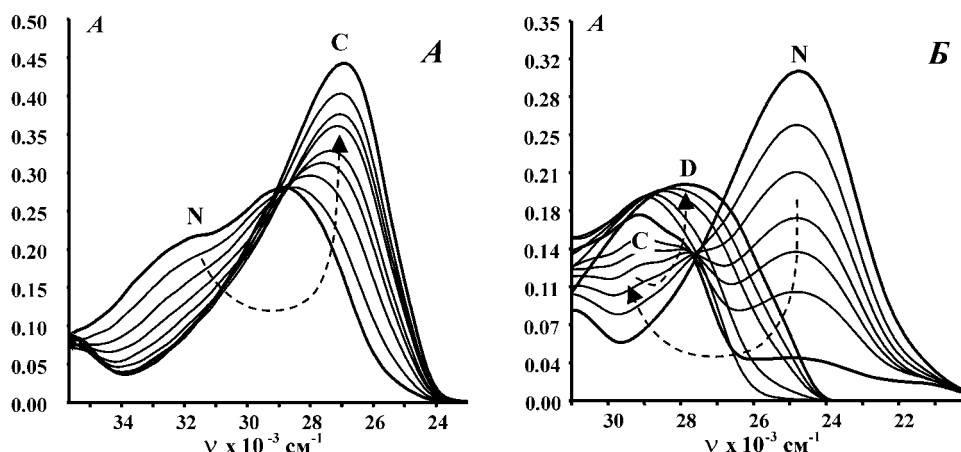


Рис. 1. Изменения в спектрах поглощения метанольных растворов 1а (А) и 1б (Б) при увеличении кислотности растворов от рН = 5 до Н₀ = -9.

Аналогичное спектральное поведение незамещенного флавонола 1а наблюдается и при титровании его растворами LiClO₄, что говорит об одинаковом механизме связывания ионов H⁺ и Li⁺ и об идентичности изменений электронного строения лиганда при протонировании и комплексообразовании.

4'-N,N-Диметиламинофлавонол 1б имеет две основные группы, что обуславливает наличие двухступенчатого механизма протонирования. Возможные механизмы протонирования приведены на схеме 2.

Поскольку атом азота диметиламиногруппы в основном состоянии обладает большими основными свойствами, чем атом кислорода карбонильного фрагмента, можно предложить, что при протонировании, в первую очередь, образуется "диметиламмониевый" катион 1б — С₁. Этот механизм подтверждается как сравнением теоретических величин энтальпий образования монокатионов протонированных по диметиламино- и карбонильной группам, так и изменениями положений полос поглощения, происходящими в процессе титрования 1б растворами кислоты и перхлората лития.

Так, величина ΔH_f, рассчитанная методом RМ1 для монокатиона 1б протонированного по атому

азота, на 3,5 ккал/моль меньше, чем для катиона протонированного по атому кислорода (75,20 и 78,69 ккал/моль, соответственно). Учитывая, что значения энтропийного фактора для обоих изомеров-катионов примерно одинаковы, можно заключить, что энергия Гиббса для процесса протонирования 1б по диметиламиногруппе будет ниже, а протекание протонирования по этому пути будет предпочтительнее.

Как показывает эксперимент, увеличение кислотности среды при титровании 1б приводит последовательно к гипсохромному, а затем батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения (рис. 1б).

Наличие гипсохромного сдвига на первой стадии титрования может объясняться исчезновением в молекуле протонодонорной группы и уменьшением эффективного размера сопряженной системы, что однозначно указывает на связывание атома азота диметиламиногруппы. Подтверждением этого заключения может служить и тот факт, что спектр поглощения монокатиона 1б практически идентичен спектру нейтрального флавонола 1а.

Последующий батохромный сдвиг полосы поглощения 1б обусловлен протонированием карбонильной группы и соответствует сдвигу, наблюдае-

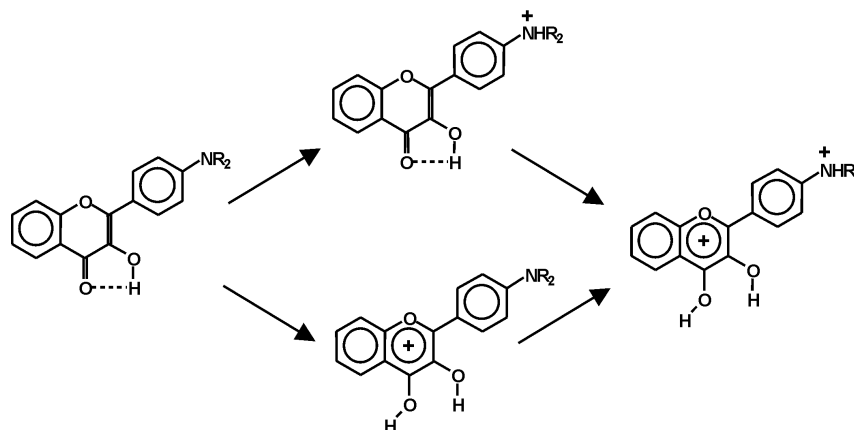


Схема 2. Предполагаемые механизмы протонирования 1б в основном и возбужденном состояниях.

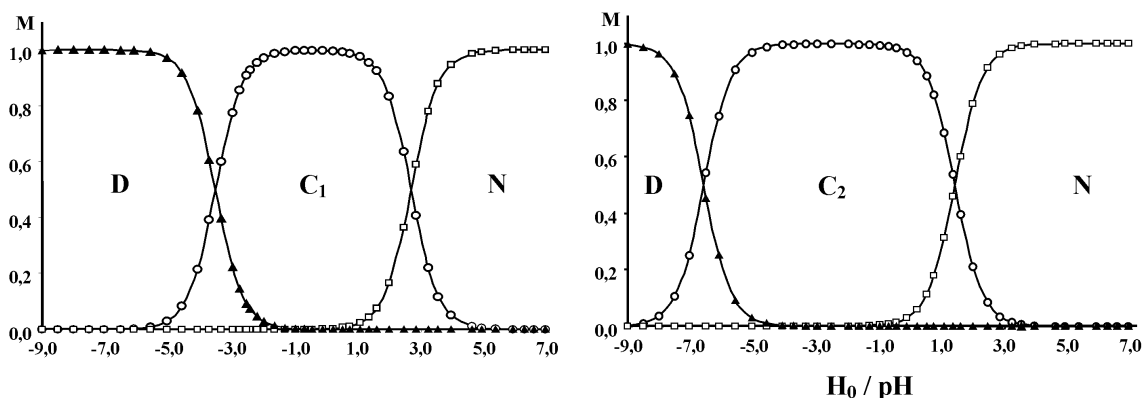


Рис. 2. Зависимость мольной доли протолитических форм 1b в основном (А) и возбужденном (Б) состояниях.

тому при протонировании флавонола 1a. В присутствии ионов Li^+ , способных к связыванию только с карбонильным фрагментом, наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения, что говорит об образовании бензопирилиевого катиона и также может служить доказательством предложенного механизма протонирования молекулы 1b.

Аналогичные выводы о механизме протонирования можно сделать и по величинам констант (табл. 2) — первая константа протонирования 1b ($\text{pK}_{b1} = 2,67$) близка по величине к аналогичным константам для аминов (2,5-5,1) [15], в то время как величина pK_{b2} 1b сопоставима с pK_b 1a (-3,52 и -2,82, соответственно). Более низкая величина pK_{b2} 1b по сравнению с pK_b 1a обусловлена тем, что в первом случае происходит присоединение протона к положительно заряженной частице, а во втором — к нейтральной.

Таким образом, можно заключить, что в основном состоянии существует последовательность прототропных превращений $\text{N} \leftrightarrow \text{C}_1 \leftrightarrow \text{D}$ (см. схему 2).

Как уже было отмечено выше, при возбуждении наблюдается рост кислотности 3-гидроксигруппы и основности карбонильного фрагмента, что приводит к ФПП. Как показано в [14], константа протонирования карбонила в возбужденном состоянии может на 9-10 порядков превышать эту же константу, измеренную в основном состоянии. Так, в случае соединения 1a величина ΔpK_b^* , определенная по методу Ферстера, достигает значения 4,8.

Присутствие диметиламиногруппы приводит к межфрагментному переносу заряда при возбуждении [12, 16, 17]. Вследствие этого кислотность 3-гидроксигруппы 1b в возбужденном состоянии существенно ниже, чем у 1a, что приводит к понижению скорости ФПП [13, 18]. Одновременно происходит существенное возрастание основности карбонильного фрагмента и падение основности диметиламиногруппы. Таким образом, последовательность протонирования основных групп 1b в возбужденном состоянии может иметь механизм, отличный от такового в основном состоянии.

Расчет энтальпий образования для возбужденных форм 1b показал, что более устойчивым в

возбужденном состоянии является бензопирилиевый катион C_2 (ΔH_f для C_2 в возбужденном состоянии равен 109,54 ккал/моль, в то время как для C_1 — 140,64 ккал/моль). Таким образом, согласно теоретическим данным порядок протонирования в возбужденном состоянии должен быть $\text{N} \leftrightarrow \text{C}_2 \leftrightarrow \text{D}$.

Аналогичный вывод можно сделать на основе анализа величин констант протонирования в возбужденном состоянии, полученных по методу Ферстера. Как следует из табл. 2, константа протонирования аминогруппы в возбужденном состоянии примерно на 9,5 порядков ниже, чем в основном состоянии. В то же время константа основности повышается примерно на 5 порядков. В результате в большом интервале кислотности от $\text{pN}_0 = -7$ до $\text{pH} = 2$ наблюдается зона инверсной основности диметиламино- и карбонильной групп, в которой должен существовать катион C_2 — пирилиевого типа с непротонированной диметиламиногруппой (рис. 2).

Несмотря на то, что представленные экспериментальные и теоретические данные свидетельствуют в пользу инверсного механизма протонирования в возбужденном состоянии, изменения в спектрах флуоресценции, наблюдаемые при увеличении кислотности растворов, противоречат этому механизму.

Прежде всего следует отметить, что в случае соединения 1b большое влияние на вид спектров флуоресценции оказывают протонодонорные свойства растворителя. В метаноле образование водородных связей с молекулами растворителя приводит к разрушению внутримолекулярной водородной связи — мостика, по которому протекает ФПП. Поэтому в спектрах флуоресценции преобладающей является полоса флуоресценции исходной нейтральной формы N. В ацетонитриле, образующем слабые водородные связи с 1b, в возбужденном состоянии преобладает фототаутомерная форма, и в спектрах флуоресценции полоса фототаутомера имеет большую интенсивность.

Полоса испускания бензопирилиевого катиона, имеющего в возбужденном состоянии более низкую энергию, чем у исходной нормальной

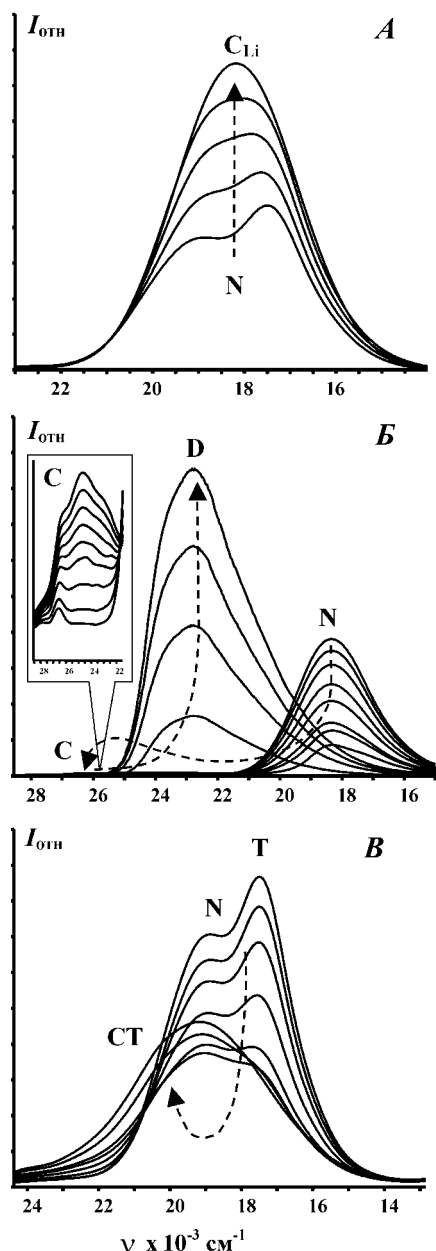


Рис. 3. Изменения в спектрах флуоресценции 1b в присутствии LiClO_4 в ацетонитриле (А), а также в растворах разной кислотности в метаноле (Б) и ацетонитриле (В).

формы, но более высокую, чем у фототаутомера, должна наблюдаться между полосами нейтральной формы и фототаутомера. Однако вследствие различного вида спектральных кривых 1b в разных растворителях образование катиона в метаноле будет проявляться как батохромный сдвиг интенсивной полосы поглощения нейтральной формы, а в ацетонитриле — как гипсохромный сдвиг интенсивной полосы фототаутомера.

Именно такие спектральные эффекты наблюдается при титровании 1b раствором перхлората лития (рис. 3а).

Однако в кислых растворах спектральное поведение полос флуоресценции имеет противоположный характер. При увеличении концентрации

кислоты в метанольных растворах 1b наблюдаются последовательно гипсохромный и батохромный сдвиги полосы испускания относительно полос флуоресценции исходных нейтральной и фототаутомерной форм (рис. 3б). Наличие гипсохромного сдвига при присоединении первого протона может объясняться протонированием диметиламиногруппы и образованием сольватированного диметиламмониевого катиона 1b. Положение полосы испускания дикационной формы 1b (439 нм) соответствует положению полосы испускания катиона флавонола 1a (435 нм) и его комплекса с Li^+ (440 нм), что говорит о последующем протонировании карбонильной группы (схема 3а). Таким образом, результаты титрования 1b в метаноле говорят об одинаковых механизмах протонирования данного соединения как в основном, так и в возбужденном состояниях.

В ацетонитриле, где мы наблюдали присоединение только первого протона, увеличение кислотности приводило к появлению полосы при 522 нм с аномально высоким Стоксовым сдвигом — 11120 cm^{-1} (рис. 3в). По спектральным характеристикам данная полоса испускания соответствует полосе фототаутомера 1a, что указывает на выключение из сопряжения аминогруппы и образование катион-фототаутомера TC, подобного фототаутомеру незамещенного флавонола (схема 3б). Таким образом, спектральные эффекты, наблюдаемые в ацетонитриле, также говорят в пользу механизма $\text{N} \leftrightarrow \text{C}_1 \leftrightarrow \text{D}$.

Как объяснить факт, что различные экспериментальные методы приводят к выводам о разных механизмах протонирования?

Если допустить, что вследствие инверсии величин констант K_b в возбужденном состоянии механизм протонирования изменяется, то необходимо принимать во внимание протекание процесса перепротонирования, то есть превращения катиона C_1 в катион C_2 . Если константа скорости этого процесса ($k_{\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2}$) сравнима или выше по величине, чем суммарная константа излучательной и безызлучательной дезактивации катиона C_1 ($k_f(\text{C}_1) + k_d(\text{C}_1)$), то в спектрах флуоресценции должна наблюдаться полоса катиона C_2 (при $\sim 560 \text{ nm}$) и, возможно, полосы катиона C_1 в метаноле (при $\sim 450 \text{ nm}$) или катион-таутомера в ацетонитриле (при $\sim 520 \text{ nm}$). В случае, если $k_{\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2}$ ниже чем $k_f(\text{C}_1) + k_d(\text{C}_1)$, в спектрах флуоресценции будут наблюдаться лишь полосы испускания форм катиона C_1 .

Измеренное время жизни катиона C_1 составляет 210 пс, таким образом, константа скорости процесса перепротонирования должна быть существенно выше, чем $4,8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Как было показано выше, в экспериментальных спектрах флуоресценции наблюдается только катион C_1 и его фототаутомер. Следовательно, можно сделать вывод, что несмотря на изменение основности диметиламиногруппы и карбонильного фрагмента,

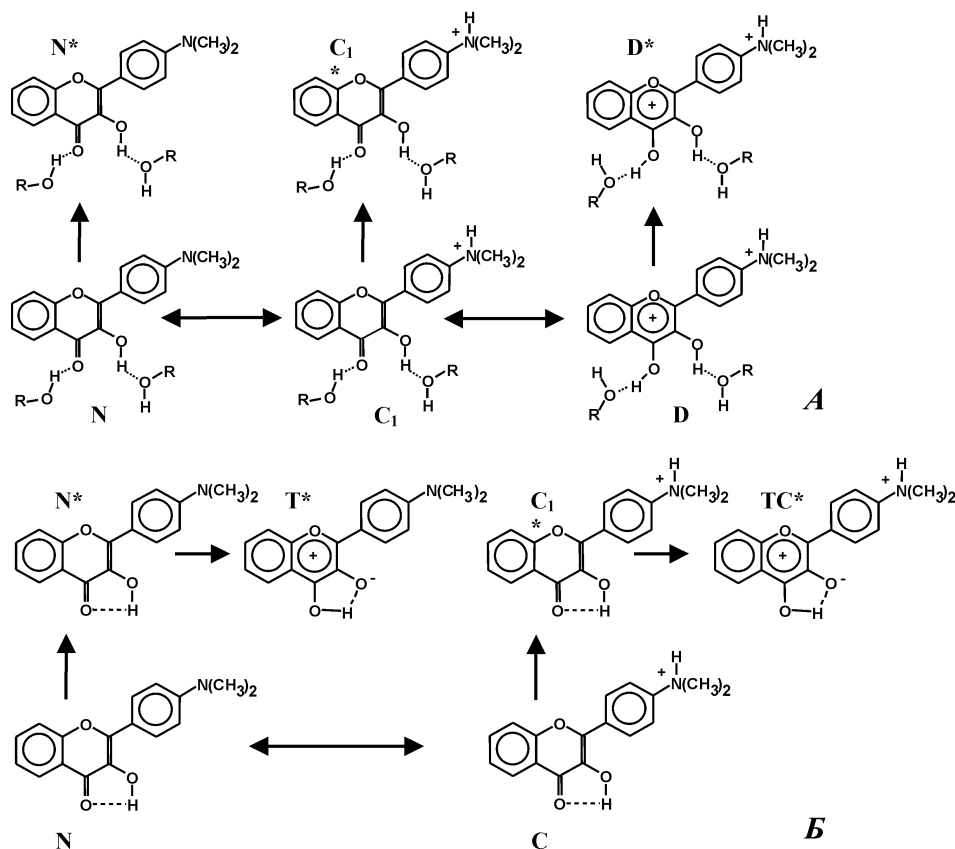


Схема 3. Схемы взаимопревращений протолитических форм 1b в основном и возбужденном состояниях, полученные на основе анализа спектров поглощения и флуоресценции в средах разной кислотности: А - в метаноле, Б - в ацетонитриле. Знаком (*) отмечены формы в возбужденном состоянии.

равновесие между изомерными катионами в возбужденном состоянии не успевает сместиться в сторону С₂ вследствие низкой скорости процесса перепротонирования.

Экспериментальная часть

Флавонолы 1a-1б были синтезированы методом Альгара-Флинна-Оямады по методике [19-20]. Структура веществ была подтверждена с использованием ЯМР и масс-спектрометрии.

Спектральные исследования проводили на спектрофотометре Hitachi U3210 и флуориметре Hitachi F4010. Концентрация исследуемых веществ в рабочих растворах находилась в пределах 1 · 10⁻⁵-5 · 10⁻⁵ М.

Определение смешанных констант протонирования в интервале рН от 6,5 до 1,0 в метаноле проводили путем кислотно-основного титрования метанольными растворами Н₂SO₄. Определение констант протонирования в сильно-кислых областях (в интервале функций кислотности Гаммета Н₀ от 1,0 до -9) проводили в смеси серная кислота — вода.

Оценку величин констант протонирования и диссоциации в возбужденном состоянии проводили по методу Ферстера [21]. Расчеты рК*_b проводили, исходя из положения максимумов полос поглощения [22].

Математическая обработка спектров, в частности, их деконволюция на отдельные полосы поглощения и испускания, расчет констант равновесий между протолитическими формами проводили при помощи пакета программ Spectra Data Lab [23].

Квантово-химические расчеты проводили методом RM1 [24] с использованием программы MOPAC 2002 [25].

Выводы

Проведены сравнительные спектральные и квантово-химические исследования процессов протонирования и комплексообразования флавонола 1a и 4'-N,N-диметиламинофлавонола 1b. Анализ полученных данных показал, что у соединения 1b в основном состоянии присоединение первого протона происходит к атому азота диметиламиногруппы; второй протон присоединяется к атому кислорода карбонильного фрагмента.

В возбужденном состоянии происходит внутримолекулярный межфрагментный перенос заряда, приводящий к изменению основности диметиламино- и карбонильной групп и проявляющийся в виде инверсии их констант протонирования. Однако, поскольку скорость перепротонирования (превращения диметиламмониевого катиона С₁ 1b в бензопирилеиновый катион С₂) в

возбужденном состоянии меньше скорости дезактивации S_2 , порядок протонирования основных групп в возбужденном состоянии остается таким же, как и в основном состоянии. Процессами, конкурирующими с перепротонированием в воз-

бужденном состоянии, являются излучательная дезактивация сольватированного катиона S_1 (в протонодонорных растворителях) либо быстрый безызлучательный процесс — образование катион-таутомера.

Литература

1. Пивоваренко В.Г. // *Ukr. Bioorg. Acta.* — 2005. — Vol. 3, №1. — P. 3-12.
2. Demchenko A.P. // *FEBS Letters.* — 2006. — Vol. 580. — P. 2951-2957.
3. Demchenko A.P., Klymchenko A.S., Pivovarenko V.G. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 5. — P. 461-468.
4. Demchenko A.P., Klymchenko A.S., Pivovarenko V.G. et al. // *J. Fluoresc.* — 2003. — Vol. 13. — P. 291-295.
5. Roshal A.D., Grigorovich A.V., Dorochenko A.O. et al. // *J. Phys. Chem. A.* — 1998. — Vol. 102. — P. 5907-5914.
6. Roshal A.D., Grigorovich A.V., Dorochenko A.O. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A.* — 1999. — Vol. 127. — P. 89-100.
7. Невская Е.Н., Назаренко В.А. // *Журн. аналит. химии.* — 1972. — Т. 27, №9. — P. 1699-1714.
8. McMorrow D., Kasha M. // *J. Phys. Chem.* — 1984. — Vol. 88. — P. 2235-2243.
9. McMorrow D., Kasha M. // *Chem. Phys. Lett.* — 1979. — Vol. 68. — P. 382.
10. Strandjord A.J.G., Smith D.E., Barbara P.F. // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89. — P. 2362-2366.
11. Strandjord A.J.G., Barbara P.F. // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89. — P. 2355-2361.
12. Douhal A., Sanz M., Carranza M.A. et al. // *Chem. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 394. — P. 54-60.
13. Roshal A.D., Organero J.A., Douhal A. // *Chem. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 379. — P. 53-59.
14. Kumar S., Jain S.K., Sharma N., Rastogi R.C. // *Spectrochim. Acta A.* — 2001. — Vol. 57. — P. 299-308.
15. Лундсей Р.Дж. *Ароматические амины. Общая органическая химия.* — Т. 4. — М.: Химия, 1982. — С. 168-224.
16. Ormson S.M., Brown R.G., Volmer F., Rettig W. // *J. Photochem. Photobiol. A.* — 1994. — Vol. 81. — P. 65-72.
17. Ameer-Beg S., Ormson S.M., Poteau X. et al. // *J. Phys. Chem. A.* — 2004. — Vol. 108. — P. 6938-3943.
18. Swinney T.C., Kelley D.F. // *J. Phys. Chem. A.* — 1993. — Vol. 99. — P. 211-221.
19. Algar J., Hurley D.E. // *Proc. R. Irish Acad., Sect. B.* — 1936. — Vol. 43. — P. 83.
20. Smith M.A., Neumann R.M., Webb R.A. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1968. — Vol. 5. — P. 425.
21. Forster Th. // *Z. Electrochem.* — 1950. — Vol. 54. — P. 42.
22. Мартынов И.И., Демяшкевич А.Б., Ужинов Б.М., Кузьмин М.Г. // *Усп. химии.* — 1977. — Vol. 46. — С. 3-16.
23. Дорошенко А.О. *Spectra Data Lab.* — X.: ХНУ им. В.Н.Каразіна, 1999.
24. Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J. P. // *J. Comp. Chem.* — 2006. — Vol. 27, №10. — P. 1101-1111.
25. Stewart J. P. P. *МОРАС 2002, Tokyo: Fujitsu, 2002.*

Надійшла до редакції 07.03.2007 р.