

doi: 103969/j. issn. 0490-6756. 2016. 03. 023

# 双异戊烯基黄酮分子的光谱和热力学性质研究

漆文胜<sup>1,2</sup>, 王海峰<sup>2</sup>, 李 权<sup>2</sup>

(1. 成都大学生物工程学院, 成都 610106;

2. 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068)

**摘要:** 使用密度泛函理论 B3LYP 方法, 对两种双异戊烯基黄酮 1R 和 2 分子的几何结构、光谱、热力学性质进行理论计算研究, 并基于 Tomasi 极化统一场模型 (PCM) 讨论溶剂效应。结果显示, 1R 和 2 分子在气相中的最低能量吸收波长分别为 325.6 和 361.9 nm, 溶剂及其极性大小对 1R 和 2 分子的最低能量吸收波长影响很小。298 K 标准压力下, 1R 和 2 分子的气态标准摩尔热力学性质  $\Delta H_m^0$  分别为 3455.51 kJ/mol 和 3691.26 kJ/mol,  $\Delta G_m^0$  分别为 4028.23 和 4282.98 kJ/mol,  $S_m^0$  分别为 834.90 和 834.97 J/mol/K。

**关键词:** 双异戊烯基黄酮; 热力学性质; 光谱; 密度泛函理论

中图分类号: 0641

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2016)02-0389-08

## Studies on spectra and thermodynamic properties of dual prenylated flavonoids

QI Wen-Sheng<sup>1,2</sup>, WANG Hai-Feng<sup>2</sup>, LI Quan<sup>2</sup>

(1. Faculty of Bioengineering Industry of Chengdu University, Chengdu 610106, China;

2. College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

**Abstract:** The molecular structures, spectral and thermodynamic properties of Dual Prenylated Flavonoids were calculated using the Density Functional Theory B3LYP method. Then, the polarized continuum models (PCM) of Tomasi were used to discuss solvent effects. The computational results showed that the lowest energy absorption wave length were 325.6 and 361.9 nm for 1R and 2 molecules in gas, and the solvents and polarity have few influence on the lowest energy absorption wave length. At 298 K and standard pressure, the thermodynamic properties  $\Delta H_m^0$  of 1R and 2 molecules were 3455.51 and 3691.26 kJ/mol, respectively,  $\Delta G_m^0$  of 1R and 2 molecules were 4028.23 and 4282.98 kJ/mol, respectively, and  $S_m^0$  of 1R and 2 molecules were 834.90 and 834.97 J/mol/K, respectively.

**Key words:** Dual Prenylated Flavonoids ; Thermodynamic Property; Spectrum; Density Functional Theory

## 1 引言

黄酮化合物 (flavonoids) 是自然界广泛存在的一大类天然有机化合物, 多呈黄色, 4 位也多有酮

基。它们在植物体内大部分与糖结合成苷, 一部分以游离状态存在<sup>[1]</sup>。黄酮类化合物的生理活性强而广, 有的对心血管系统产生作用, 如降脂降压, 有的具有很强的保肝作用, 有的还具有抗炎、扩冠、雌性激素

收稿日期: 2014-11-26

基金项目: 四川省教育厅自然科学基金 (14CZ0004); 药食同源植物资源开发四川省高校重点实验室基金

作者简介: 漆文胜 (1968-), 男, 四川绵阳人, 副教授, 主要研究领域为理论计算化学。E-mail: qiwenheng@cd. edu. cn

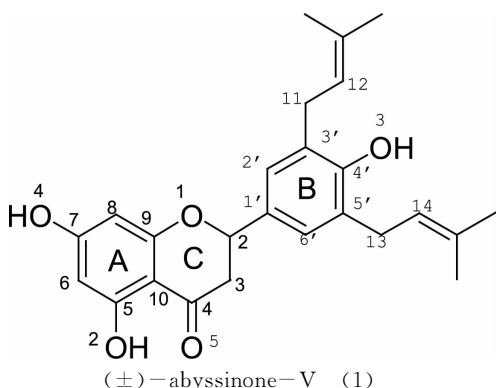
通讯作者: 李权。E-mail: liquan6688@163. com

样作用<sup>[1,2]</sup>. 从自然界中分离出来的黄酮远远满足不了人们的需要, 近年来对黄酮类化合物的研究主要集中在天然产物的人工全合成及生物活性上<sup>[3,4]</sup>, 而生理活性、作用机制与构效关系可以通过结构修饰来改善, 羟基和异戊烯基是众多的活性基团中重要的两种. 比如黄酮类化合物的异戊烯基化可增强其亲脂性, 从而提高其抗菌和防虫等活性<sup>[5]</sup>.

本文对两种双异戊烯基黄酮的分子结构、振动光谱、电子光谱和热力学性质等进行理论计算, 分析讨论溶剂效应, 作为实验研究的有益补充, 可预测实验难以获得的结构参数、热力学数据等. 计算结果有望对深入认识双异戊烯基黄酮及其衍生物的结构及高效异源的化学合成、分离提纯等提供有价值的信息, 为构效关系促进其药理作用的研究提供参考<sup>[3,6]</sup>, 以增强天然黄酮类化合物的综合利用价值.

## 2 计算方法

本文所有计算均采用 Gaussian 09 程序包<sup>[7]</sup>.



采用密度泛函理论(DFT)在 B3LYP/6-311G \* \* 理论水平上对两种双异戊烯基黄酮分子的几种可能几何结构进行优化和频率计算, 得到稳定结构, 在此基础上, 计算获得不同温度下的热力学性质. 根据自洽反应场(SCRF)理论极化统一场模型(PCM), 采用含时密度泛函理论(TD-DFT)计算分子在不同溶剂下的前线分子轨道和电子吸收光谱, 讨论溶剂效应<sup>[8-10]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构分析

黄酮类化合物是由两个苯环(A环与B环)通过三碳链相互连接成的具有 6C-3C-6C 基本骨架的系列化合物, 其结构特点是分子具有平面多并环共轭的刚性结构, 具有较大的离域键. 文献报道了(±)-abyssinone-V(1)和(±)-abyssinone-VI(2)两种天然异戊烯基黄酮的全合成、分离及抗菌性研究<sup>[4,11]</sup>.

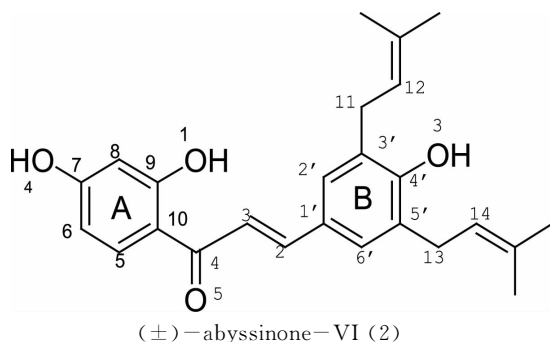


图 1 化合物 1、2 结构式

Fig. 1 The structure of compounds 1 and 2

如图 1, 在二氢黄酮化合物 1 中 C2 为手性碳, 存在 R、S 构型的手性异构体 1R 与 1S; 查尔酮化合物 2 中存在  $\alpha$  和  $\beta$  不饱和双键和能自由旋转的单键, 有顺反异构体, 顺式构型由于羰基与芳环间的强烈位阻效应导致其不如反式稳定. 计算结果表明, 在反式构型中, C4=O5 与 C2=C3 处于 C3—C4 键同侧时的顺式构象比反式构象能量低约 13 kJ/mol 与文献 [4] 一致. 常温下通过对 1R、1S 和 2 优化后的分子结构进行优化筛选, 计算结果表明, 连在同一个苯环 B 环上的两

个异戊烯基的空间伸展方向不一样则能量不同, 描述为“Y”和“T”构象. 化合物 1R 的 Y 构象比 T 构象能量低 9.84 kJ/mol, 化合物 2 的 Y 比 T 构象能量低 9.88 kJ/mol, 均说明“Y”构象更稳定, 因为 Y 构象空间位阻更小, 能量更低, 如图 2 所示. 另外, 1RY 比 1SY 的能量低 0.44 kJ/mol, 说明互为 R、S 对映异构体的这两种化合物稳定性相当, 这使得分离提纯比较困难. 因此, 本文主要分析讨论异戊烯基 Y 构象分子的相关计算结果.

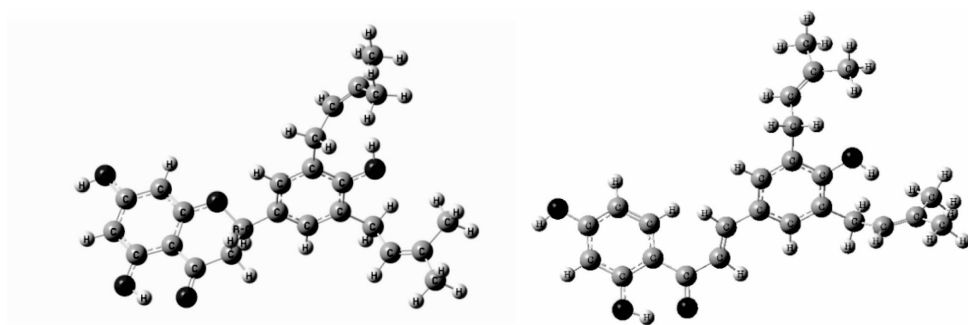


图 2 化合物 1R 的 Y 构象

化合物 2 的 Y 构象

Fig. 2 The optimized Y conformation of compound 1R

the optimized Y conformation of compound 2

表 1 化合物 1R 和化合物 2 的结构参数

Tab. 1 Structure parameters of compounds 1R and 2

compound 1R		compound 2	
Bond	length/(Å)	Bond	length/(Å)
C5—O2	1.336	C9—O1	1.336
O2—H	0.990	O1—H	0.993
O5…H	1.702	O5…H	1.645
C4=O5	1.237	C4=O5	1.247
C7—O4	1.357	C7—O4	1.359
C4—O3	1.368	C4—O3	1.364
O4—H	0.963	O4—H	0.963
O3—H	0.969	O3—H	0.970
C2—C3	1.531	C2=C3	1.347
C2—O1	1.450		
Bond	angle(o)	Bond	angle(o)
C5—O2—H	106.8	C5—O1—H	105.9
C10—C5—O2	120.7	C10—C5—O1	122.2
C10—C4—O5	123.2	C10—C4—O5	120.3
O1—C2—C1'	108.3	O1—C2—C1'	167.2
C3—C2—C1'	113.6	C3—C2—C1'	127.4
C2—C1'—C2'	121.3	C2—C1'—C2'	123.5
C2—C1'—C6'	120.1	C2—C1'—C6'	118.9
Bond	Torsion angle(o)	Bond	Torsion angle(o)
C8—C9—C10—C4	-174.6	C8—C9—C10—C4	-179.2
O1—C9—C10—C5	-179.9	C3—C2—C1'—C2'	-177.1
C10—C4—C3—C2	-30.1	C10—C4—C3—C2	35.9
O5—C4—C10—C5	3.7	O5—C4—C10—C5	13.4
C5—C6—O2—H	1.4	C5—C6—O1—H	-5.9
O1—C2—C1'—C2'	41.9		

从所列数据中可得, 化合物 1R 整个为非平面型分子, C 环半椅式结构, A 环 5 位酚羟基的键长 O2—H 比正常值  $0.96 \text{ \AA}$  变长, 为  $0.99 \text{ \AA}$ , C5—O2 键长比正常值  $1.43 \text{ \AA}$  略有缩短, 为  $1.336 \text{ \AA}$ , 这是因为该位酚羟基与羰基 O 形成分子内氢键, O5…H 氢键长  $1.702 \text{ \AA}$ , 因氢键的作用使得 5 位酚羟基

的键长增长, 此外, 5 位酚羟基其空间位阻相应较小, 故其酚羟基的键长最长. 在该氢键的作用下, 1R 的 A 环和氢键形成的环几乎共平面, C5 上的羟基与黄酮的主体结构形成了较大的  $\pi$  共轭体系. 化合物 2 的 A 环较结构图发生了翻转, O1—H 与 O5 形成了分子内氢键, 这样可以稳定母体结构,

C2=C3 与 C4=O5 交叉共轭,共轭体系更大,电子离域性更强.此外,化合物 1R 和 2 的 7 位酚羟基所受的空间位阻均较小,所以其酚羟基的键长 O4—H 均值 0.963 Å 接近正常 O—H 0.96 Å, B 环 4 位酚羟基的键长 O3—H 均值 0.969 Å,比 O4—H 略长.

### 3.2 振动分析

对化合物 1R、2 进行红外光谱计算,计算结果如图 3 所示.在化合物 2 中,1683  $\text{cm}^{-1}$  处的振动是 C=O 的伸缩振动,3672  $\text{cm}^{-1}$  的振动是 O—H 的伸缩振动,3150—3000  $\text{cm}^{-1}$  范围内的振动是异戊烯基上 C—H 伸缩振动.与 2 相比较,1R 中 O2—H、O4—H、O3—H 的伸缩振动依次为 3294  $\text{cm}^{-1}$ 、3825  $\text{cm}^{-1}$ 、3690  $\text{cm}^{-1}$ ,苯环骨架伸缩振动为 1620  $\text{cm}^{-1}$ 、1674  $\text{cm}^{-1}$  处羰基的伸缩振动,在 1692  $\text{cm}^{-1}$  出现了 C5 上的羟基与黄烷酮的主体结构形成了较大的  $\pi$  共轭体系的骨架振动,进一步说明了 O2—H 与 O5 形成了较强的氢键.1260—1000  $\text{cm}^{-1}$  为分子中的碳氧(C—O)伸缩振动吸收峰.未形成氢键的羟基的伸缩振动在 3650—3500  $\text{cm}^{-1}$ ,形成氢键后,羟基的伸缩振动在 3500—3200  $\text{cm}^{-1}$ ,900

$\text{cm}^{-1}$  处为 Ar—H 的面外弯曲振动,芳环上 C=C 骨架振动在 1600  $\text{cm}^{-1}$  左右.

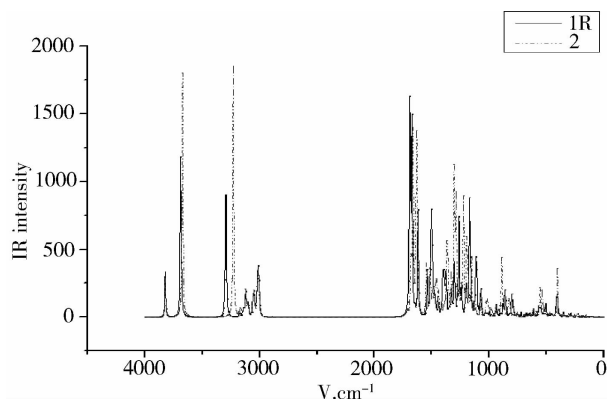


图 3 化合物 1R、2 的红外光谱

Fig. 3 The Infrared spectra of 1R and 2

### 3.3 电子吸收光谱与前线分子轨道

采用 TD-B3LYP 方法和 6-311++G\*\* 基组分别计算双异戊烯基黄酮 1R 及 2 分子在气相及乙酸乙酯、甲醇、水溶剂下的 50 个单重-单重激发态,得到电子吸收光谱,HOMO 与 LUMO 图,如图 4、图 5 所示.

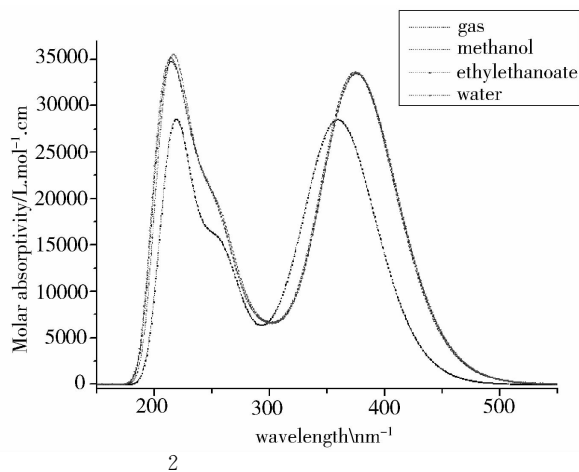
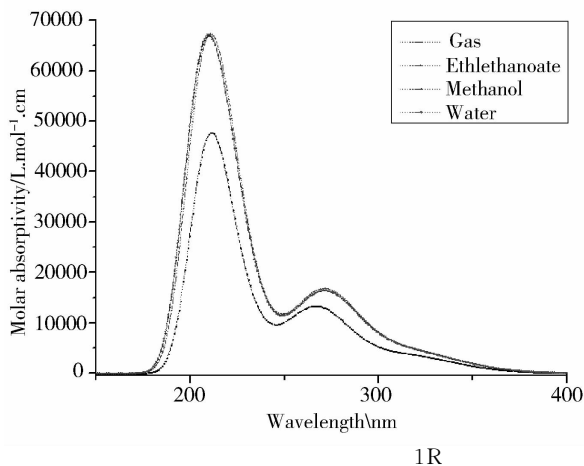


图 4 化合物 1R、2 在气相和不同溶剂下的紫外-可见吸收光谱图:

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of the compound 1R and 2 in gas and different solvents.

计算结果显示,1R 和 2 在气相中的最低能量吸收波长分别为 325.6 和 361.9 nm,均为 HOMO 向 LUMO 的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁贡献,其中 1R 分子的跃迁强度很弱,未能在光谱图中呈现,2 分子的跃迁强度很强,在光谱中呈现明显吸收峰,溶剂及溶剂的极性大小对 1R 和 2 分子的最低能量吸收波长影响很小.2 分子的最低能量跃迁吸收比 1R 分子强很多,吸收波长红移 36.3 nm,这可能是 2 分子中 C2=C3 为双键,共轭双键数目的增加与黄

烷酮的主体结构形成更大的  $\pi$  共轭效应,共轭体系增大,助色基团的效应越强, $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁所产生的吸收强度增强且向长波方向移动.

此外,1R 在 270 nm 附近有一个较弱的吸收峰,主要为 HOMO-4 向 LUMO 的电子跃迁贡献,受溶剂及溶剂的极性大小影响很小.2 在 260 nm 附近有一个不明显的主要由 HOMO-1 向 LUMO+1 和 HOMO 向 LUMO+2 的电子跃迁导致的吸收峰,因为 2 的 C=O 上 O 带有未成键电

子,  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁为禁阻跃迁, 出现很弱吸收带, 溶剂及溶剂的极性强弱对吸收无明显影响。

1R 在 210 nm, 2 在 220 nm 附近的强吸收峰为电子的多个能级跃迁吸收峰的叠加, 可能是生色团、助色团之间的空间过于拥挤, 导致共轭程度降低, 溶剂及溶剂的极性强弱对吸收波长不影响, 对吸收强度有影响。

有机分子的电子光谱与前线轨道能量, 尤其是 HOMO 与 LUMO 之间的能级差  $\Delta E$  有很大关系。黄酮类化合物具有较大的共轭键, 其几何构型与电

子光谱之间存在着密切的关系, 研究化合物的电子光谱有利于推测和确定其空间构型<sup>[12]</sup>。由图 5 可见, 这两个双异戊烯基黄酮分子无论在气相还是溶剂相, HOMO 电子云主要集中在成键  $\pi$  轨道, LUMO 电子云则主要分布于共轭反键  $\pi^*$  轨道上, 化合物 2 的 HOMO 轨道上的电子云分散得比较均匀, 使得异戊烯基与黄烷酮的主体形成了较大的  $\pi$  共轭体系, 且溶剂对 1R 及 2 的 HOMO、LUMO 轨道上的电子云分布均无明显影响。

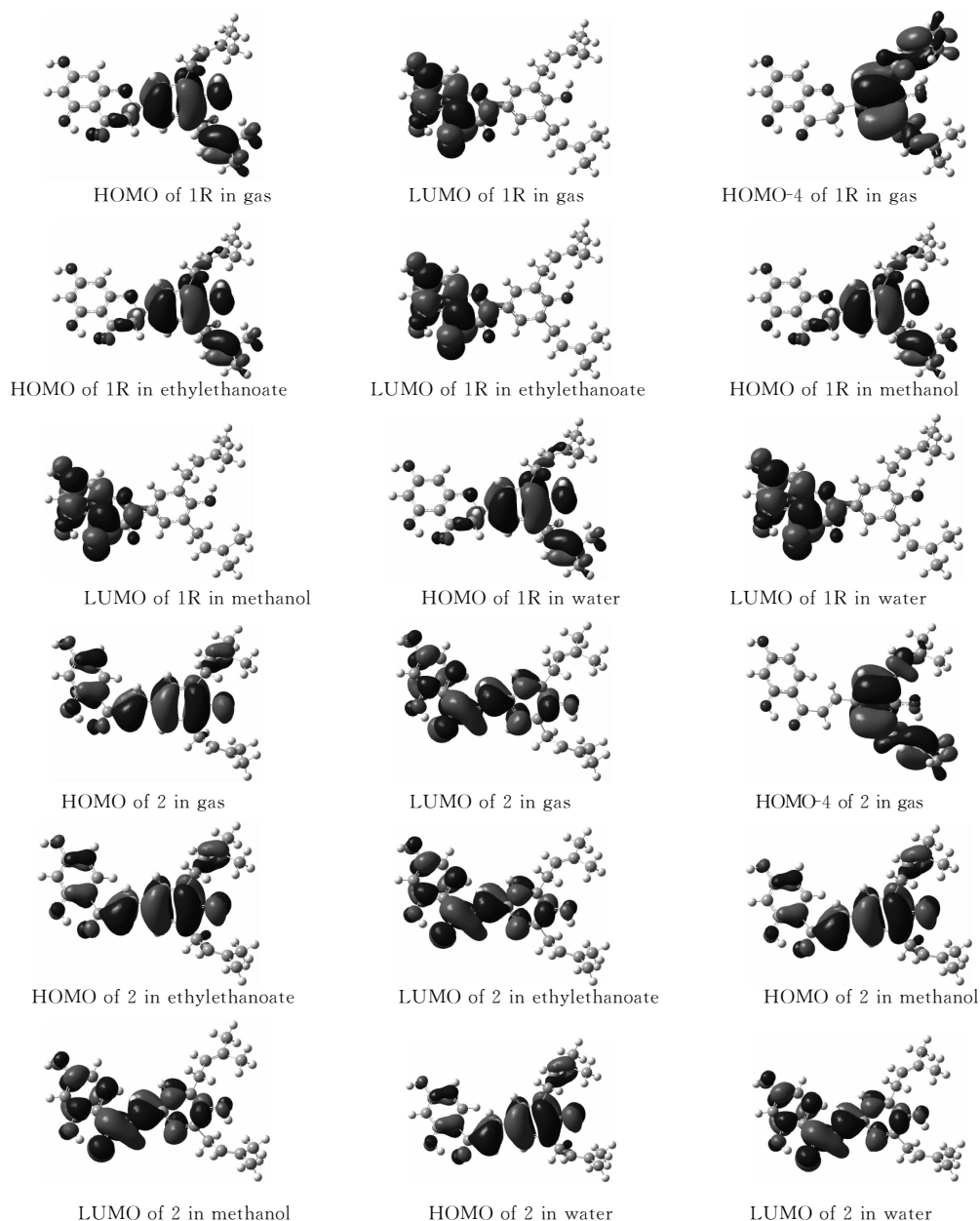
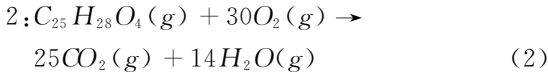
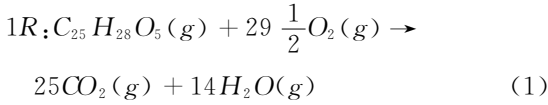


图 5 化合物的前线分子轨道

Fig. 5 Frontier molecular orbitals of compounds

### 3.4 热力学性质

为了预测双异戊烯基黄酮分子在 298 K 时的气态标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\theta$  和气态标准摩尔生成自由能  $\Delta_f G_m^\theta$  等热力学参数,设计了如下反应:



以上两反应的标准摩尔反应焓变  $\Delta_r H_m^\theta$ 、标准摩尔熵变  $\Delta_r S_m^\theta$ 、标准摩尔自由能  $\Delta_r G_m^\theta$  的计算公式<sup>[13]</sup>如下:

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum [\nu_A (H + E)]_{\text{products}} - \sum [\nu_B (H + E)]_{\text{reactants}} \quad (3)$$

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum [\nu_A (S_m^\theta)]_{\text{products}} - \sum [\nu_B (S_m^\theta)]_{\text{reactants}} \quad (4)$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta \quad (5)$$

公式中的 products 和 reactants 分别表示所有

的生成物和反应物,  $\nu_A$  和  $\nu_B$  则分别为生成物和反应物的化学计量系数,  $H$  为焓的校正值,  $E$  为气相分子的电子总能量,  $S_m^\theta$  为标准摩尔熵. 在 B3YP/6-311 G \* \* 水平上计算得到 298 K、标准压力下生成物和反应物的  $H+E$  和  $S_m^\theta$ , 由公式(3)-(5)分别计算得到反应式(1)和(2)在 298K 时的标准摩尔热力学性质  $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$ , 见表 3. 从文献[13]查知, 气态  $CO_2$  和  $H_2O$  的  $\Delta_f H_m^\theta$ 、 $\Delta_f G_m^\theta$  分别为 -393. 509、-394. 359 kJ/mol 和 -241. 818、-228. 572 kJ/mol. 再利用公式(6)和(7), 可分别求得气态双异戊烯基黄酮的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\theta$  和标准摩尔生成自由能  $\Delta_f G_m^\theta$ , 见表 4. 其中,  $\Delta_f H_m^\theta$ 、 $\Delta_f G_m^\theta$ 、 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$  单位均为 kJ/mol,  $\Delta_r S_m^\theta$  的单位为 J/mol/K.

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum [\nu_A \Delta_f H_m^\theta]_{\text{products}} - \sum [\nu_B \Delta_f H_m^\theta]_{\text{reactants}} \quad (6)$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum [\nu_A \Delta_f G_m^\theta]_{\text{products}} - \sum [\nu_B \Delta_f G_m^\theta]_{\text{reactants}} \quad (7)$$

表 2 双异戊烯基黄酮的标准热力学性质

Tab. 2 Standard thermodynamic properties of dual prenylated Flavonoids

	$\Delta_f H_m^\theta$ kJ/mol	$\Delta_r S_m^\theta$ J/mol/K	$\Delta_r G_m^\theta$ kJ/mol	$\Delta_f H_m^\theta$ kJ/mol	$S_m^\theta$ J/mol/K	$\Delta_f G_m^\theta$ kJ/mol
1R	-16678. 68	1370. 91	-17087. 21	3455. 51	834. 90	4028. 23
2	-16914. 44	1434. 66	-17341. 97	3691. 26	834. 97	4282. 98

计算标准压力下,不同温度时的热力学性质,然后使用 Origin8.0 软件进行拟合得到 1R 和 2 分子的气态热力学性质与温度的关系图,如图 6 所示(点为计算值,线为拟合值). 拟合得到的关系式如下:

1R 分子

$$C_{p,m}^\theta = 0.272 + 1.878T - 8.178 \times 10^{-4} T^2$$

$$H_m^\theta = 1234.738 + 0.180T + 5.341 \times 10^{-4} T^2$$

$$S_m^\theta = 395.28989 + 1.46661T$$

$$G_m^\theta = 1269.799 - 0.402T - 7.362 \times 10^{-4} T^2$$

拟合相关系数 R 分别为 0.999 85、0.999 77、0.997 23、0.999 98.

2 分子

$$C_{p,m}^\theta = 7.098 + 1.824T - 7.920 \times 10^{-4} T^2$$

$$H_m^\theta = 1219.184 + 0.181T + 5.202 \times 10^{-4} T^2$$

$$S_m^\theta = 402.67597 + 1.44129T$$

$$G_m^\theta = 1254.531 - 0.409T - 7.233 \times 10^{-4} T^2$$

拟合相关系数 R 分别为 0.999 85、0.999 77、0.997 06、0.999 98.

如图 6 所示,随温度升高,双异戊烯基黄酮 1R 和 2 分子的气态热力学性质  $H_m$  和  $C_{p,m}$  呈二次曲线增大,  $S_m$  呈线性增大(摩尔熵与温度线性正相关),这是由于分子振动的贡献随温度升高而增大. 此外,其气态热力学性质  $G_m$  随着温度的升高而降低. 但从图看出,1R 和 2 两种分子的  $H_m$ 、 $S_m$ 、 $C_{p,m}$ 、 $G_m$  随温度变化的趋势很接近,其原因可能为,两种物质的分子式很接近,分子量接近,热力学性质的  $H_m$ 、 $S_m$ 、 $C_{p,m}$ 、 $H_m$  变化都不大,虽然两种物质的结构有差异,一个开环,一个闭环,但决定热力学性质的主要因素是分子量,与内部结构关系不大,如若讨论构效关系、清除自由基活性等,就要结合能隙、生成热(HOF)等进一步研究.

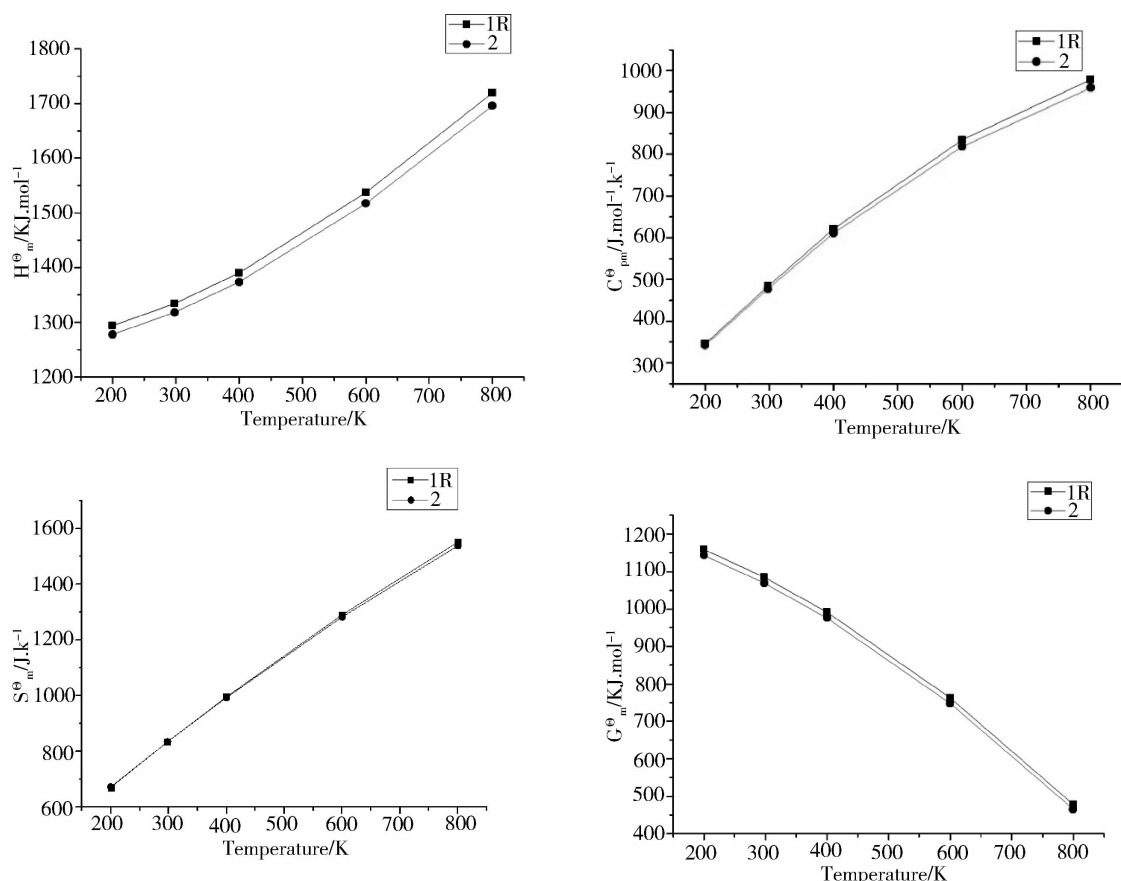


图 6 化合物 1R 和 2 的热力学函数( $H_m$ 、 $S_m$ 、 $C_{pm}$ 、 $G_m$ )与温度的关系

Fig. 6 The relationship between temperature and the thermodynamic function ( $H_m$ ,  $S_m$ ,  $C_{pm}$  or  $G_m$ ) for compounds 1R and 2

## 4 结 语

本文采用密度泛函理论 B3LYP 方法对 2 种双异戊烯基黄酮分子的结构、前线分子轨道、电子吸收光谱和热力学性质进行理论计算研究,得到如下结论:

(1) 1R 和 2 分子在气相中的最低能量吸收波长分别为 325.6 和 361.9 nm,均对应 HOMO 向 LUMO 的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁,其中 2 分子在吸收光谱中呈现明显吸收峰,溶剂及溶剂的极性大小对 1R 和 2 分子的最低能量吸收波长影响很小;

(2) 298 K 标准压力下,1R 和 2 分子的气态标准摩尔热力学性质  $\Delta_f H_m^0$  分别为 3455.51 和 3691.26 kJ/mol,  $\Delta_f G_m^0$  分别为 4028.23 和 4282.98 kJ/mol,  $S_m^0$  分别为 834.90 和 834.97 J/mol·K.

(3) 随着温度升高,1R 和 2 分子的气态热力学性质  $H_m$  呈二次增大, $C_{pm}$  和  $S_m$  呈线性增大, $G_m$  呈二次曲线降低.

## 参考文献:

- [1] 张茵,查晓明,尚靖,等.天然二氢黄酮类化合物研究进展[J].亚太传统医药,2013,9(8):65.
- [2] 杨柳阳,朱观明.黄烷酮的合成研究进展[J].合成化学,2014,22(2):272.
- [3] 常军,王晨曦,李玉萍.天然黄酮类化合物的构效关系最新研究进展[J].天然产物研究与开发,2013,25:1006.
- [4] 杨金会,谢一民,冯尚彪,等.四种天然双异戊烯基黄酮的合成及其抑菌活性研究[J].有机化学,2013,33:2155.
- [5] 赵平,张颖君,山本浩文,等.苦参异戊烯基黄酮类化合物的化学活性及其生物合成研究进展[J].天然产物研究与开发,2004,16:172.
- [6] 陈永钧,龙晓英,潘素静,等.黄酮类化合物的药效机制及构效关系研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(11):337.
- [7] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A. 02. Wallingford, CL:

Gaussian, Inc., 2009.

- [8] 薛运生,徐康,刘毅. 呋喃查尔酮结构与电子光谱的密度泛函理论研究[J]. 分子科学学报, 2010, 26(3): 203.
- [9] 李明静,张敬来,赵东保,等. 5-羟基-7,4'-二甲氧基二氢黄酮分子结构的理论计算研究[J]. 化学物理学报, 2005, 18(6): 925.
- [10] 聂汉,李权,赵可清. 西红花酸二甲酯电子吸收光谱与热力学性质的理论研究[J]. 有机化学, 2012, 32: 121.
- [11] 左武标,杨金会,李红俊,等. 四个天然异戊烯基黄酮的全合成研究[J]. 有机化学, 2012, 32: 276.
- [12] 张姝,苏宇,廖显威. 5种黄酮类化合物荧光光谱的量子化学研究[J]. 四川师范大学学报:自然科学版, 2011, 34(4): 560.
- [13] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 476.