

两株红树内生真菌共培养正丁醇 萃取部位化学成分研究*

李春远¹, 黄松¹, 佘志刚², 林永成², 周世宁³

(1. 华南农业大学理学院生物材料研究所, 广东 广州 510642;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

3. 中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275)

摘要: 将来自南海红树林内生真菌 E33 和 K38 的共培养, 从该培养液正丁醇萃取物中分离到环(*L*-苯丙-*L*-脯)二肽(1), 环(*D*-脯-*L*-苯丙)二肽(2), 环(*L*-苯丙-反-4-羟基-*L*-脯)二肽(3), 环(顺-4-羟基-*D*-脯-*L*-苯丙)二肽(4), 环(*L*-脯-*L*-酪)二肽(5), 环(*D*-脯-*L*-酪)二肽(6), 环(*D*-脯-*D*-色)二肽(7), 木糖醇(8), 腺苷(9), 尿苷(10), 其中化合物6为首次从真菌中分离到, 化合物2, 6, 7, 8为首次从海洋真菌里获得。

关键词: 红树内生真菌; 共培养; 环二肽

中图分类号: O621.2 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2014)02-0078-05

Study on the Chemical Constituents of *n*-Butyl Alcohol Extracts from the Co-culture Broth of Two Mangrove Endophytic Fungi

LI Chunyuan¹, Huang Song¹, SHE Zhigang², LIN Yongcheng², ZHOU Shining³

(1. Institute of Biomaterial, College of Science, South China Agricultural University,

Guangzhou 510642, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. College of Life Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Two mangrove endophytic fungi K38 and E33 from the South China Sea Coast were chosen to co-culture. Ten secondary metabolites, cyclo(*L*-phe-*L*-pro) (1), cyclo(*L*-phe-*L*-pro) (1), cyclo(*D*-pro-*L*-phe) (2), cyclo(*L*-phe-*trans*-4-hydroxy-*L*-pro) (3), cyclo(*cis*-4-hydroxy-*D*-pro-*L*-phe) (4), cyclo(*L*-pro-*L*-tyr) (5), cyclo(*D*-pro-*L*-tyr) (6), cyclo(*D*-pro-*D*-trp) (7), xylitol (8), adenosine (9) and uridine (10) were isolated from the *n*-butyl alcohol extracts. Among them, Compound 6 was obtained from fungi for the first time, and compound 2, 6, 7, 8 were isolated from marine fungi for the first time.

Key words: mangrove endophytic fungi; co-culture; dipeptide

海洋红树林微生物已成为寻找新药先导化合物的重要资源^[1]。内生真菌 K38 和 E33 分别采集自

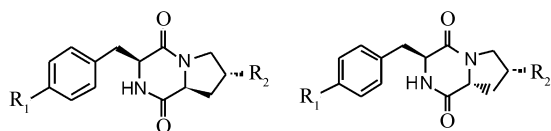
我国湛江湿地红树植物秋茄叶片及麒麟菜枝干, 两者单独发酵的粗提物基本不显示抗菌活性, 但共培

* 收稿日期: 2013-09-06

基金项目: 国家 863 科技攻关计划资助项目(2006AA09Z422, 2006AA09Z419); 国家自然科学基金资助项目(21102049); 广东省自然科学基金资助项目(9451064201003751, 9151027501000055); 广州市科技计划资助项目(11C12100771); 华南农业大学“211工程”三期重点建设项目(2009B010100001); 国家留学基金资助项目(201208440268)

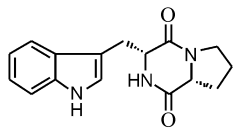
作者简介: 李春远(1978年生), 男; 研究方向: 天然产物化学研究; 通讯作者: 李春远, 佘志刚; E-mail: chunyuan-li@163.com

养液萃取物对小麦赤霉等多种危害农业和水果的病菌显示出较强抗菌作用^[2]。前期我们分别系统研究了两株菌的代谢产物^[3-7]，并对两菌共培养液乙酸乙酯提取物进行了分离^[8-13]。本文进一步开展了两株菌共培养液正丁醇萃取物的研究，共分离鉴定了10种化合物，分别为环(*L*-苯丙-*L*-脯)二肽(**1**)，环(*D*-脯-*L*-苯丙)二肽(**2**)，环(*L*-苯丙-反-4-羟基-*L*-脯)二肽(**3**)，环(顺-4-羟基-*D*-脯-*L*-苯丙)二肽(**4**)，环(*L*-脯-*L*-酪)二肽(**5**)，环(*D*-脯-*L*-酪)二肽(**6**)，环(*D*-脯-*D*-色)二肽(**7**)，木糖醇(**8**)，腺苷(**9**)，尿苷(**10**)，其中化合物**6**为首次从真菌中分离到，化合物**2**、**6**、**7**、**8**为首次从海洋真菌里获得。

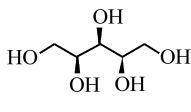


化合物**1**: $R_1=H, R_2=H$
 化合物**3**: $R_1=H, R_2=OH$
 化合物**5**: $R_1=OH, R_2=H$

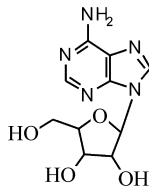
化合物**2**: $R_1=H, R_2=H$
 化合物**4**: $R_1=H, R_2=OH$
 化合物**6**: $R_1=OH, R_2=H$



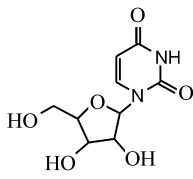
化合物**7**



化合物**8**



化合物**9**



化合物**10**

1 结果与讨论

化合物**1**的¹H NMR δ 7.98 (1H, br s), 4.08 (1H, dd, 4.4, 8.0 Hz), 4.35 (1H, t, 4.5 Hz) 和¹³C NMR δ 169.0, 165.2 表明分子可能是环二肽类化合物，根据¹H NMR δ 7.19 ~ 7.27 (5H, m), 3.27 (1H, m), 3.35 (1H, m), 4.35 (1H, t, 4.5 Hz) 推测分子含有苯丙氨酸残基，由于¹H NMR 只显示 δ 7.98 (1H, br s) 一个酰胺质子信号，结合 δ 1.41 (1H, m), 1.72 (2H, m), 2.01 (1H, m), 3.05 (1H, m), 3.40 (1H, m), 4.08 (1H, dd, 4.4, 8.0 Hz) 等信号判断另一部分为脯氨酸残基，在此基础上查阅文献^[14] 对照波谱数据及比旋光度数值基本一致，鉴定化合物**1**为环(*L*-苯丙-*L*-脯)二肽。

化合物**2**的ESIMS显示其分子量与化合物**1**完全一致，两者的¹H NMR 和¹³C NMR 谱也类似，仔细对比二者核磁数据，发现与化合物**1**相比，化合物**2**的¹H NMR 中有一个 δ 4 附近的峰发生显著变化，转移到了 δ 2.87 附近，但结合其¹³C NMR 谱和质谱，容易判断二者仍具有相同的平面结构。进一步对比二者比旋光度，发现化合物**2**的比旋光度为 +67°与化合物**1**显著不同，表明化合物**2**是化合物**1**的旋光异构体，在此基础上与文献^[14] 波谱数据和比旋光度数据对照基本一致，鉴定化合物**2**为环(*D*-脯-*L*-苯丙)二肽。

化合物**3**的核磁共振谱与化合物**1**类似，表明具有类似的分子结构，其¹H NMR 在 δ 4 附近有 δ 4.19 (1H, m), 4.30 (1H, q, 6.4 Hz), 4.40 (1H, t, 4.4 Hz) 三组峰，比化合物**1**多一个，同时 δ 5.12 (1H, br s) 出现一个活泼 H 信号，结合¹³C NMR 中 δ 67.2 的峰，推测分子多了一个 OH，对比两者 ESIMS，进一步确定化合物**3**是化合物**1**取代了一个羟基的衍生物，在此基础上查阅文献^[15]，对照波谱数据及比旋光度数值基本一致，鉴定化合物**3**为环(*L*-苯丙-反-4-羟基-*L*-脯)二肽。

化合物**4**的核磁共振谱与化合物**2**类似，仔细对比化合物**4**和**2**的¹H NMR, ¹³C NMR 及 ESIMS，发现化合物**4**比化合物**2**多取代了一个羟基，具有与化合物**3**相同的平面结构，但化合物**4**与化合物**3**相比，¹H NMR 中有一个 δ 4 附近的峰移到了高场 δ 2.91 附近，推测是由于二者空间结构不同引起的，进一步对比二者比旋光度，发现化合物**4**的比旋光度为 +36°与化合物**3**的 -7.0°显著不同，表明化合物**4**化合物**3**的旋光异构体，在此基础上与文献^[16] 波谱数据和比旋光度数据对照基本一致，鉴定化合物**4**为环(顺-4-羟基-*D*-脯-*L*-苯丙)二肽。

化合物**5**的核磁共振谱尤其是碳谱与化合物**1**类似，其质谱分子离子峰 m/z 283.1 [M + Na]⁺, 261.1 [M + H]⁺比化合物**1**多16，同时¹H NMR 的 δ 6.72 (2H, d, 8.0 Hz), 7.05 (2H, d, 8.0 Hz) 及¹³C NMR 中 δ 155.7 的信号(与化合物**1**相应信号相比移动到低场)表明化合物**5**是化合物**1**中的苯丙氨酸残基替换为了酪氨酸残基的类似物。在此基础上查阅文献^[17]，对照波谱数据及比旋光度基本一致，鉴定化合物**5**为环(*L*-脯-*L*-酪)二肽。

化合物**6** ESIMS 显示其相对分子量与化合物**5**

一致, 其¹H NMR 和¹³C NMR 谱表明分子平面结构也是由酪氨酸和脯氨酸组成的环二肽。对比二者比旋光度, 发现化合物 **6** 的比旋光度为 -36.8° 与化合物 **5** 显著不同, 表明化合物 **6** 化合物 **5** 的旋光异构体, 进一步与文献 [18] 波谱数据和比旋光度数据对照基本一致, 鉴定化合物 **6** 为环 (*D*-脯-*L*-酪) 二肽。

化合物 **7** 的¹H NMR δ 8.20 (1H, br s) 和¹³C NMR δ 169.4, 165.6 表明分子同样是环二肽类化合物,¹H NMR δ 5.70 (1H, br s), 7.12 (1H, d, 2.0 Hz), 7.17 (1H, t, 7.4 Hz), 7.28 (1H, t, 6.8 Hz), 7.40 (1H, d, 8.2 Hz), 7.63 (1H, d, 8.2 Hz) 表明分子中可能含有吡啶环, 由此推测其中之一的氨基酸残基可能是色氨酸, 进一步与化合物 **1**, **2**, **3**, **4**, **5** 的核磁共振数据对比, 确认另一部分氨基酸残基仍然由脯氨酸构成, 在此基础上查阅文献 [19] 对照波谱数据和比旋光度数值基本一致, 鉴定化合物 **7** 为环 (*D*-脯-*D*-色) 二肽。

化合物 **8** 的¹H NMR 仅在 δ 4.57 ~ 3.36 之间有信号, 表明可能是糖类或多羟基类化合物,¹³C NMR 仅有 δ 63.4, 73.1, 73.2 三个信号, 推测具有对称结构。进一步经与文献波谱数据比较 [20], 鉴定此化合物为木糖醇 (xylytol)。

化合物 **9**, **10** 与实验室标准品对照核磁共振谱及硅胶薄层 R_f 值基本一致, 分别鉴定为腺苷和尿苷。

2 实验部分

2.1 试剂与实验仪器

葡萄糖 (CP)、蛋白胨、酵母膏 (BR)、乙酸乙酯 (AR)、石油醚 (AR)、正丁醇 (AR) 等为市售。结构测定仪器: Bruker AV III 400 MHz 核磁共振仪, LCQ-DECA-XP (Thermo, USA) 质谱仪, Horiba SEPA-300 旋光仪。

2.2 菌种及细胞

真菌 E33 和 K38 分别为南海红树林麒麟菜和秋茄内分离出的真菌, 种属未定, 保藏在中山大学化学学院和生命科学学院。

2.3 菌种发酵培养

同时将两株菌等量接种在培养培养基中, 菌种发酵培养基的配比及发酵方法同文献 [2], 共培养 120 L。

2.4 分离

发酵液过滤, 滤液在 50 °C 下浓缩到 5 L, 乙酸乙酯萃取二次, 然后用正丁醇萃取二次, 合并浓缩

正丁醇提取液得提取物 85 g。提取物经正相硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯-甲醇梯度淋洗分段, 再经反相硅胶反复柱层析, 反相高效制备液相色谱和重结晶纯化后得到化合物 **1** (6 mg), **2** (2 mg), **3** (5 mg), **4** (2 mg), **5** (10 mg), **6** (4 mg), **7** (3 mg), **8** (15 mg), **9** (20 mg), **10** (15 mg)。

2.5 化合物的物理和波谱数据

化合物 **1**: $C_{14}H_{16}N_2O_2$, 黄色油状物, $[\alpha]_D^{20} -72^\circ$ (c 0.1, MeOH), MS (ESI pos) m/z : 267.1 $[M + Na]^+$, 245.1 $[M + H]^+$, ¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.41 (1H, m), 1.72 (2H, m), 2.01 (1H, m), 3.05 (1H, m), 3.27 (1H, m), 3.35 (1H, m), 3.40 (1H, m), 4.08 (1H, dd, 4.4, 8.0Hz), 4.35 (1H, t, 4.5Hz), 7.19 ~ 7.27 (5H, m), 7.98 (1H, br s)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 169.0, 165.2, 135.9, 129.8, 129.3, 127.7, 59.0, 56.2, 45.3, 36.7, 28.2, 22.4。

化合物 **2**: $C_{14}H_{16}N_2O_2$, 黄色油状物, $[\alpha]_D^{20} +65^\circ$ (c 0.5, MeOH), MS (ESI pos) m/z : 267.1 $[M + Na]^+$, 245.1 $[M + H]^+$ 。¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.87 (1H, m), 1.57 (1H, m), 1.61 (1H, m), 1.95 (1H, m), 2.92 (1H, m), 2.87 (1H, m), 3.03 (1H, m), 3.21 (1H, m), 3.42 (1H, m), 4.00 (1H, m), 7.13 ~ 7.29 (5H, m), 8.17 (1H, s)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.8, 165.2, 136.5, 130.3, 128.7, 127.3, 59.6, 57.6, 45.1, 40.5, 28.9, 21.8。

化合物 **3**: $C_{14}H_{16}N_2O_3$, 黄色油状物, $[\alpha]_D^{20} -7.0^\circ$ (c 1.0×10^{-2} , MeOH), MS (ESI pos): m/z 283.1 $[M + Na]^+$, 261.1 $[M + H]^+$ 。¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.52 (1H, m), 1.94 (1H, m), 3.03 (2H, m), 3.16 (1H, m), 3.52 (1H, m), 4.19 (1H, m), 4.30 (1H, q, 6.4 Hz), 4.40 (1H, t, 4.4 Hz), 5.12 (1H, br s), 7.17 ~ 7.29 (5H, m), 7.98 (1H, m)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 169.9, 165.7, 137.8, 130.2, 128.4, 126.8, 67.2, 57.4, 56.1, 54.3, 37.7, 35.6。

化合物 **4**: $C_{14}H_{16}N_2O_3$, 白色固体, $[\alpha]_D^{20} +36^\circ$ (c 1.0, MeOH), MS (ESI pos) m/z : 283.1 $[M + Na]^+$, 261.1 $[M + H]^+$ 。¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.82 (1H, m), 2.12 (1H, m), 2.91 (1H, m), 3.02 (1H, m), 3.16 (2H, m), 3.44 (1H, m), 3.98 (1H, m), 4.11 (1H, m),

5.01 (1H, s), 7.14 ~ 7.31 (5H, m), 8.15 (1H, s)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 168.6, 165.5, 136.7, 130.2, 128.7, 127.3, 67.0, 58.3, 55.9, 53.3, 39.6, 37.3。

化合物 5: C₁₄H₁₆N₂O₃, 黄色粉末, [α]_D -57.5° (c 0.5, MeOH)。MS (ESI pos) *m/z*: 283.1 [M + Na]⁺, 261.1 [M + H]⁺。¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 1.23 (1H, m), 1.81 (2H, m), 2.10 (1H, m), 3.08 (2H, dd, 12.0, 4.0 Hz), 3.59 (2H, m), 4.06 (1H, m), 4.38 (1H, dd, 12.0, 4.0 Hz), 6.72 (2H, d, 8.0 Hz), 7.05 (2H, d, 8.0 Hz)。¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 169.6, 165.1, 155.7, 130.3, 126.9, 116.2, 59.1, 56.2, 45.5, 36.0, 28.3, 22.5。

化合物 6: C₁₄H₁₆N₂O₃, 黄色粉末, [α]_D -36.8° (c 1.0, MeOH)。MS (ESI pos) *m/z*: 283.1 [M + Na]⁺, 261.1 [M + H]⁺。¹H NMR (400 MHz, C₃D₆O) δ: 1.70 (1H, m), 1.87 (1H, m), 2.15 (1H, m), 2.93 (1H, dd, 7.1, 14.4 Hz), 3.23 (1H, dd, 4.4, 14.3 Hz), 3.39 (1H, m), 3.55 (1H, m), 4.12 (1H, m), 4.31 (1H, t, 5.6 Hz), 6.53 (1H, br s), 6.77 (2H, d, 8.4 Hz), 7.16 (2H, d, 8.4 Hz), 8.26 (1H, br s)。¹³C NMR (100 MHz, C₃D₆O) δ: 168.9, 165.1, 156.3, 130.7, 127.6, 115.2, 58.7, 56.3, 44.7, 35.4, 28.1, 22.0。

化合物 7: C₁₆H₁₇N₃O₂, 黄色粉末, [α]_D -23.5° (c 1.0, MeOH)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.94 (1H, m), 2.01 (1H, m), 2.05 (1H, m), 2.37 (1H, m), 3.01 (1H, dd, 10.9, 15.1 Hz), 3.62 (1H, m), 3.69 (1H, m), 3.79 (1H, dd, 4.1, 15.2 Hz), 4.10 (1H, t, 7.5 Hz), 4.40 (1H, dd, 3.0, 11.1 Hz), 5.70 (1H, br s), 7.12 (1H, d, 2.0 Hz), 7.17 (1H, t, 7.4 Hz), 7.28 (1H, t, 6.8 Hz), 7.40 (1H, d, 8.2 Hz), 7.63 (1H, d, 8.2 Hz), 8.20 (1H, br s)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 169.4, 165.6, 136.7, 126.7, 123.3, 122.8, 120.0, 118.5, 111.6, 110.0, 59.2, 54.5, 45.4, 28.3, 26.8, 22.6。

化合物 8: C₅H₁₂O₅, 白色固体。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 4.55 (2H, d, 4.6 Hz), 4.49 (1H, d 5.4 Hz), 4.33 (2H, t, 5.4 Hz), 3.50 (4H, m), 3.33 (3H, m)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 63.4, 72.7, 73.0。

化合物 9: C₁₀H₁₃N₅O₄, 白色固体。FAB-MS

m/z (%): 268 [M + H]⁺; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 3.56 (1H, dd, 7, 12 Hz), 3.68 (1H, dd, 3.5, 12 Hz), 3.98 (1H, dd, 3.5, 7.0 Hz), 4.15 (1H, dd, *J* = 3.0, 5.0 Hz), 4.60 (1H, t, 6.0 Hz), 5.15 (1H, s), 5.41 (1H, s), 5.42 (1H, s), 5.88 (1H, d, 6.0 Hz), 7.30 (2H, s), 8.14 (1H, s), 8.33 (1H, s)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.1, 152.3, 149.0, 139.9, 119.4, 87.9, 85.9, 73.4, 70.6, 61.7。

化合物 10: C₉H₁₂N₂O₆, 白色针状晶体, *θ*_{mp}: 170 ~ 171°C。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.16 (1H, brs), 7.84 (1H, d, 8.0 Hz), 5.77 (1H, d, 5.0 Hz), 5.61 (1H, d, 8.0 Hz), 5.20 (1H, d, 5.5 Hz), 4.94 (1H, t, 5.5 Hz), 4.03 (1H, dd, 5.5, 5.0 Hz), 4.92 (1H, d, 5.5 Hz), 3.97 (1H, dd, 5.5, 5.0 Hz), 3.84 (1H, dd, 3.5, 3.5 Hz), 3.59 (2H, m)。

致谢: 本文的核磁共振谱, 质谱等波谱测试均在美国密西西比大学药学院 & 美国国家天然产物研究中心完成。

参考文献:

- [1] 林永成. 海洋微生物及其代谢产物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 丁唯嘉, 张杰, 黎荣棠, 等. 两株红树内生真菌混合发酵液提取物抗植物病原菌活性及 LC-MS 研究[J]. 广东化工, 2010, 37(12): 7-9.
- [3] 李春远, 杨瑞云, 林永成, 等. 海洋真菌 K38 号代谢产物的研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2007, 46(1): 67-70.
- [4] LI C Y, YANG R Y, LIN Y C, et al. A new nonadride derivative from mangrove fungus (strain No. k38). Journal of Asian Natural Products Research[J], 2007, 9(3): 285-291.
- [5] 李春远, 余志刚, 林永成, 等. 红树林真菌 E33 代谢产物的分离及衍生物的制备[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2007, 46(6): 52-54.
- [6] LI C Y, DING W J, SHE Z G, et al. A new biphenyl derivative from an unidentified marine fungus E33[J]. Chemistry of Natural Compounds, 2008, 44(2): 128-129.
- [7] 李春远, 丁唯嘉, 陈敏, 等. 来自红树林内生真菌 E33 中的一个新的水杨酸衍生物[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2008, 47(1): 121-122.
- [8] LI C Y, DING W J, SHAO C L, et al. A new diimide derivative from the co-culture broth of two mangrove fungi

- (strain no. E33 and K38) [J]. *Journal of Asian Natural Products Research*, 2010, 12(9): 809–813.
- [9] 李春远, 余志刚, 林永成, 等. 红树林内生真菌 K38 和 E33 混合发酵代谢产物研究 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2010, 49(6): 136–138, 144.
- [10] LI C Y, ZHANG J, SHAO C L, et al. A new xanthone derivative from the co-culture broth of two marine fungi (Strain No. E33 and K38) [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2011, 47(3): 382–384.
- [11] 李春远, 张杰, 钟嘉升, 等. 两株红树林内生真菌混合发酵培养液中代谢产物的分离鉴定 [J]. *华南农业大学学报*, 2011, 32(1): 117–119, 123.
- [12] 丁唯嘉, 黎荣棠, 李春远, 等. 两株红树林真菌共培养液抗植物病菌成分研究 [J]. *广东农业科学*, 2011, 38(9): 72–74, 77.
- [13] 李春远, 龚兵, 黄素萍, 等. 红树林内生真菌 K38 和 E33 共培养代谢产物研究 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2013, 52(2): 66–69.
- [14] WANG G H, DAI S K, CHEN M J, et al. Two diketopiperazine cyclo(pro-phe) isomers from marine bacteria *Bacillus subtilis* sp. 13–2 [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2010, 46(4): 583–585.
- [15] ADAMCZEKI M, QUINO A E, CREWS P. Novel sponge-derived amino acids. 5. structures, stereochemistry, and synthesis of several new heterocycles [J]. *Journal of the American chemical society*, 1989, 112(2): 647–654.
- [16] SHIGEMORI H, TENMA M, SHIMAZAKI K, et al. Three new metabolites from the marine yeast *Aureobasidium pullulans* [J]. *Journal of natural products*, 1998, 61(5): 696–698.
- [17] 唐丽丹, 梁远维, 廖小建, 等. 海绵 *Phakellia fusca* 真菌稻黑孢菌 PF18 的次级代谢产物研究 [J]. *中药材*, 2011, 34(12): 1877–1879.
- [18] 石姐姐, 徐俊, 沈月毛. 从假单胞菌 1896 中分离到的 5 个环二肽类化合物 [J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2011, 50(3): 637–640.
- [19] LI X, DOBRETISOV S, XU Y, et al. Antifouling diketopiperazines produced by a deep-sea bacterium, *Streptomyces fungicidicus* [J]. *Biofouling*, 2006, 22(3/4): 201–208.
- [20] 梁之桃, 秦民坚, 王峥涛. 竹叶柴胡化学成分的研究 [J]. *中国药科大学学报*, 2003, 34(4): 305–308.

(上接第 77 页)

- [6] LIN Y, CHEN H, CHAN C M, et al. The toughening mechanism of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites [J]. *Polymer*, 2010, 51: 3277–3284.
- [7] VARGA J. Beta-modification of isotactic polypropylene: Preparation, structure, processing, properties, and application [J]. *J Macromol Sci Phys*, 2002, 41: 1121–1171.
- [8] JACOBY P. Beta nucleating masterbatch offers enhanced properties in polypropylene products [J]. *Plast Add Compound*, 2007, 9: 32–35.
- [9] TJONG S C, LI R K Y, CHEUNG T. Mechanical behavior of CaCO₃ particulate-filled β -crystalline phase polypropylene composites [J]. *Polym Eng Sci*, 1997, 37: 166–172.
- [10] LABOUR T, GAUTHIER C, SEGUELA R, et al. Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterization [J]. *Polymer*, 2001, 42: 7127–7135.
- [11] ZHANG Z, WANG C, MENG Y, et al. Synergistic effects of toughening of nano-CaCO₃ and toughness of β -polypropylene [J]. *Composites: Part A*, 2012, 43: 189–197.
- [12] GAHLEITNER M, GREIN C, BERNREITNER K. Synergistic mechanical effects of calcite micro- and nanoparticles and β -nucleation in polypropylene copolymers [J]. *Eur Polym J*, 2012, 48: 49–59.
- [13] 章自寿, 杨竹根, 王春广, 等. 负载型 β -成核剂对 PP 结晶与熔融行为的影响 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2009, 48(3): 104–108.
- [14] ZHANG Z, WANG C, YANG Z, et al. Crystallization behaviors and melting characteristics of iPP nucleated by a novel supported β -nucleating agent [J]. *Polymer*, 2008, 49: 5137–5145.
- [15] ZHANG Z, TAO Y, YANG Z, et al. Preparation and characteristics of nano-CaCO₃ supported β -nucleating agent of polypropylene [J]. *Eur Polym J*, 2008, 44: 1955–1961.
- [16] ZHANG Z, CHEN C, WANG C, et al. A novel highly efficient β -nucleating agent for polypropylene using nano-CaCO₃ as support [J]. *Polym Int*, 2010, 59: 1199–1204.
- [17] 章自寿, 张扬帆, 张均萍, 等. 纳米和微米碳酸钙填充 β -聚丙烯的结晶行为与熔融特性 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2013, 52(6): 81–85.