文章编号:1005 - 0108(2026)04 - 0282 - 10 **DOI**:10.14142/j.cnki.cn21 - 1313/r.20260008

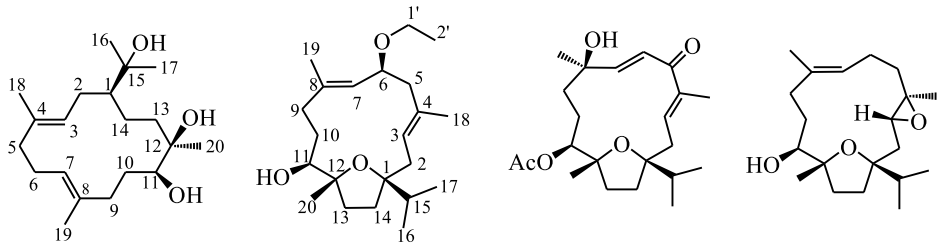
乳香中西松烷型二萜类成分的分离与结构鉴定

牛箐箐,石灵蕙,刘洪芹,张冰洋*,邱 峰*
(天津中医药大学 中药学院 天津市功效物质重点实验室,天津 301617)

摘 要:**目的** 对乳香的化学成分进行研究。**方法** 采用多种色谱分离技术对乳香的95%(体积分数)乙醇提取物进行分离,利用波谱解析等方法进行结构鉴定。**结果与结论** 从乳香的95%(体积分数)乙醇提取物中分离鉴定出9个化合物,分别为(1*S*,3*E*,7*E*,11*S*,12*R*)-cembra-3,7-dien-11,12,15-triol(**1**)、(1*S*,3*E*,6*S*,7*E*,11*S*,12*R*)-1∶12-epoxy-6-ethoxy-cembra-3,7-dien-11-ol(**2**)、boscartin Z(**3**)、incensole oxide(**4**)、boscartin Q(**5**)、isoincensole oxide(**6**)、boscartin T(**7**)、boscartin W(**8**)、boscartin P(**9**)。其中,化合物**1**和**2**为新化合物。

关键词:乳香;化学成分;西松烷型二萜;结构鉴定;计算 ECD
中图分类号:R284 **文献标志码**:A

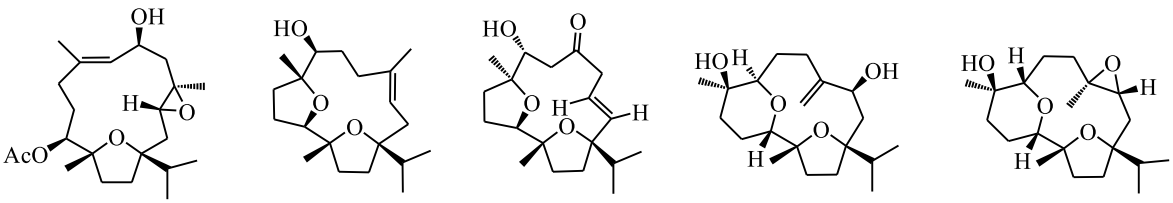
乳香为我国传统常用进口中药,其药用历史悠久,早在汉末时期以别名“薰陆香”收录于陶弘景《名医别录》,并被列为木部上品[1]。乳香药材为橄榄科乳香属植物 *Boswellia carterii* Birdw. 及同属植物 *B. bhawdajian* Birdw. 树皮渗出的树脂[2]。乳香属植物广泛分布于西非和东非,阿拉伯半岛南部的阿曼、也门,非洲之角的索马里、埃塞俄比亚以及印度等地[3]。2025 版《中华人民共和国药典》记载乳香性温,味辛、苦,归心、肝、脾经,具有活血定痛、消肿生肌之功效,临床上常用于哮喘、骨关节炎、慢性肠病等疾病治疗[4-6]。乳香主要由挥发油、树脂和树胶组成[7]。乳香树脂含有的化学成分主要为萜类[8],包括齐墩果烷型及熊果烷型五环三萜(乳香酸类)、甘遂烷型四环三萜、西松烷型大环二萜和香木兰烷型二萜[4,7,9-11]。现代药理学研究表明,乳香及其活性成分具有显著的抗炎[12]、抗肿瘤[13-14]、免疫调节、保肝[15]及促进创面愈合[16-18]等多种药理作用。为进一步丰富乳香的化学结构类型,系统揭示其药效物质基础,本研究对乳香95%(体积分数)乙醇提取物中二氯甲烷萃取部位的化学成分进行分离,从中鉴定出9个西松烷型大环二萜类化合物,分别为(1*S*,3*E*,7*E*,11*S*,12*R*)-cembra-3,7-dien-11,12,15-triol(**1**)、(1*S*,3*E*,6*S*,7*E*,11*S*,12*R*)-1∶12-epoxy-6-ethoxy-cembra-3,7-dien-11-ol(**2**)、boscartin Z(**3**)、incensole oxide(**4**)、boscartin Q(**5**)、isoincensole oxide(**6**)、boscartin T(**7**)、boscartin W(**8**)、boscartin P(**9**)。其中,化合物**1**和**2**为新化合物。化合物**1**~**9**的化学结构见图1。



1 **2** **3** **4**

Figure 1 The structures of compounds 1 - 9

收稿日期:2026 - 01 - 15
基金项目:天津市教委科研计划项目(2022KJ144)
作者简介:牛箐箐(2001 -),女(汉族),河南南阳人,硕士研究生; * 通信作者:张冰洋(1991 -),男(汉族),河北石家庄人,博士,副教授,主要从事中药和天然药物药效物质基础研究,Tel:(022) 59596238; 邱峰(1967 -),男(汉族),辽宁沈阳人,博士,教授,主要从事中药和天然药物药效物质基础研究,Tel:(022) 59596223。



5　　**6**　　**7**　　**8**　　**9**

Continued Figure 1

1　仪器与材料

实验所用仪器:JASCO P－2200 旋光仪(日本 JASCO 公司);Agilent 8453 紫外分光光度计(美国 Agilent 公司);JASCO J－1500 电子圆二色谱仪(日本 JASCO 公司);Bruker 600 MHz 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); Waters Xevo G2－S UPLC－Q/TOF－MS(美国 Waters 公司);Waters e2695 分析型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);Waters 2535 制备型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);岛津 LC－20AP 制备液相色谱仪(日本 shimadzu 公司);EYELA N－1100 系列旋转蒸发仪(日本东京理化 EYELA 公司);CPA225D 十万分之一电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)。

实验所用材料:Sephadex LH－20(瑞典 Pharmacia 公司);TLC Silica gel 60 RP－18 F_{254S}(美国 Merck 公司);Silica gel 60 F_{254}(美国 Merck 公司);薄层色谱硅胶 GF_{254}(10～40 μm,青岛海洋化工有限公司);柱色谱硅胶(100～200 目、200～300 目,青岛海洋化工有限公司);ODS－A－HG(12 nm,S－50 μm,日本 YMC 公司);分析型 RP C_{18} 色谱柱(4.6 mm×250 mm,ODS－35 μm,日本 YMC 公司);制备型 RP C_{18} 色谱柱(20 mm×250 mm,ODS－35 μm,日本 YMC 公司);分析级以及色谱级试剂(天津康科德科技有限公司);质谱级甲醇、乙腈(美国 Sigma 公司);氘代试剂(青岛腾龙微波科技有限公司);纯净水(屈臣氏公司)。

实验所用药材:中药乳香药材原产于埃塞俄比亚,由天津同仁堂药业有限公司提供,批号为 11037Q,由天津中医药大学马琳教授鉴定为橄榄科乳香属植物阿拉伯乳香 *Boswellia sacra* Flueck. 的树脂,留样保存于天津中医药大学中药学院。

2　提取与分离

将乳香树脂(6.8 kg)粉碎后用 3 倍量体积分数为 95% 乙醇回流提取 3 次,每次 4 h,合并提取液,45 ℃减压回收溶剂,浓缩后得粗提物 2.5 kg。粗提物用等量硅胶(100～200 目)拌样,经硅胶柱色谱以石油醚(10 L)、二氯甲烷(30 L)、乙酸乙酯(30 L)、甲醇(10 L)进行洗脱,收集流分后减压浓缩,分别得到石油醚(106 g)、二氯甲烷(513 g)、乙酸乙酯(1150 g)、甲醇(233 g)洗脱部位。二氯甲烷部位采用硅胶柱色谱进行梯度洗脱(石油醚-乙酸乙酯-甲醇,体积比 100∶1∶0→50∶1∶0→30∶1∶0→10∶1∶0→1∶1∶0→0∶1∶0→0∶0∶1),得到 7 个流分 Fr. A～Fr. G。

Fr. D(22.5 g)先经硅胶柱色谱等度洗脱(石油醚-乙酸乙酯,体积比 10∶1),得到的亚流分再经开放 ODS 柱色谱梯度洗脱(甲醇-水,体积比 70∶30→100∶0),得到 4 个流分 Fr. D1～Fr. D4。Fr. D1(2.4 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱(二氯甲烷-甲醇,体积比 1∶1)和制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水,体积比 65∶35),得到化合物 **4**(213.0 mg)。Fr. D2(1.0 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱(二氯甲烷-甲醇,体积比 1∶1)和制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水,体积比 70∶30),得到化合物 **6**(23.1 mg)。Fr. D3(242.0 mg)经 Sephadex LH-20 柱色谱(二氯甲烷-甲醇,体积比 1∶1)和制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水,体积比 65∶35),得到化合物 **2**(6.6 mg)。Fr. D4(1.9 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱(二氯甲烷-甲醇,体积比 1∶1)和制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水,体积比 65∶35),得到化合物 **1**(6.4 mg)。

Fr. E(34.0 g)先经硅胶柱色谱等度洗脱(石油醚-乙酸乙酯,体积比 10∶1),得到的亚流分再经开放 ODS 柱色谱梯度洗脱(甲醇-水,体积比 60∶40→100∶0),得到 4 个流分 Fr. E1～Fr. E4。

Fr. E1(103.0 mg)经 Sephadex LH-20 柱色谱(二氯甲烷-甲醇,体积比 1∶1)和制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水,体积比 60∶40),得到化合物 **7**(4.5 mg)。Fr. E2(547.0 mg)经 Sephadex LH-20 柱色谱等度洗脱(二氯甲烷-甲醇,体积比 1∶1),得到 3 个流分 Fr. E2-1 ~ Fr. E2-3。Fr. E2-1(236.0 mg)经制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水,体积比 60∶40),得到化合物 **5**(24.3 mg)。Fr. E2-2(182.0 mg)经制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水,体积比 60∶40),得到化合物 **8**(15.9 mg)。Fr. E3(1.2 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱(二氯甲烷-甲醇,体积比 1∶1)和制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水,体积比 50∶50),得到化合物 **3**(13.0 mg)。

Fr. F(13.6 g)先经硅胶柱色谱等度洗脱(石油醚-乙酸乙酯,体积比 10∶1),得到的亚流分再经开放 ODS 柱色谱梯度洗脱(甲醇-水,体积比 60∶40→100∶0),得到 2 个流分 Fr. F1 和 Fr. F2。Fr. F1(2.7 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱等度洗脱(二氯甲烷-甲醇,体积比 1∶1),得到 2 个流分 Fr. F1-1 和 Fr. F1-2。Fr. F1-2(667.0 mg)经制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水,体积比 50∶50),得到化合物 **9**(5.3 mg)。

3 计算圆二色谱与旋光值

通过量子化学计算得到的圆二色谱(ECD)与实测 ECD 图谱进行比对来确定化合物 **1** 和 **2** 的绝对构型。首先利用 CONFLEX 软件在分子力场 MMFF94S 下对化合物 **1** 和 **2** 进行构象搜索,根据各构象吉布斯自由能,选取玻尔兹曼分布占比≥1% 的低能量构象,再使用 Gaussian 16 软件包在 B3LYP/6-311 + G(d)基组下对构象进行结构优化。以优化后的低能量构象为基础,采用含时密度泛函理论(TD-DFT),在 B3LYP/6-311 ++ G(2d,p)基组下结合 IEFPCM 极化连续介质模型,以甲醇为溶剂,计算各异构体 30 个激发态对应的 ECD 图谱。再通过 SpecDis 17.1 软件,设置半峰宽为 0.35 eV,拟合得到各异构体的计算 ECD 图谱。

通过量子化学计算旋光值(OR)与实验旋光值进行比对,来确定化合物 **6** 和 **8** 的立体结构。构象搜索、低能量构象选择以及结构优化所采用的计算方法与 ECD 计算保持一致。对优化后的低能量构象,在 B3LYP/6-311 ++ G(2d,p)基组下选用 SMD 隐式溶剂模型,以三氯甲烷为溶剂,读取 589 nm 波长处的旋光值。

4 结构鉴定

化合物 **1**:黄色油状(MeOH),$[\alpha]_D^{25}$ = +10.8 (c = 0.20, MeOH)。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z: 347.3321 [M + Na]$^+$(计算值 347.3314, $C_{20}H_{36}O_3Na$),结合 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR数据确定化合物分子式为 $C_{20}H_{36}O_3$,计算其不饱和度为 3。化合物 **1** 的 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR数据见表 1。

Table 1 The ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectra data of compounds 1 and 2

No.	1		2	
	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H
1	40.0	1.64 – 1.59(1H,m)	88.0	
2	25.2	2.52 – 2.45(1H,m)	34.2	2.19(1H,br d,J = 16.8 Hz)
		0.92 – 0.87(1H,m)		2.06(1H,dd,J = 16.8,6.6 Hz)
3	128.1	4.89(1H,d,J = 10.8 Hz)	124.7	5.18(1H,br s)
4	132.6		130.8	
5	36.5	2.05 – 2.02(2H,m)	46.1	2.44(1H,br d,J = 12.0 Hz)
				2.13(1H,t,J = 11.4 Hz)
6	23.8	2.62 – 2.59(1H,m)	73.6	4.16(1H,td,J = 10.8,4.2 Hz)
		1.92 – 1.87(1H,m)		
7	127.7	5.26(1H,d,J = 9.0 Hz)	126.9	5.05(1H,d,J = 9.6 Hz)
8	133.0		139.4	
9	39.3	2.30 – 2.24(1H,m)	32.4	2.35(1H,br d,J = 13.2 Hz)
		2.20 – 2.17(1H,m)		1.94(1H,dd,J = 14.4,3.0 Hz)
10	29.0	1.73(1H,dd,J = 12.0,5.4 Hz)	33.0	2.04 – 2.01(1H,m)
		1.29 – 1.27(1H,m)		1.47 – 1.44(1H,m)

(to be continued)

Continued Table 1

No.	1		2	
	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H
11	70.4	4.22(1H,dd,J=12.0,6.0 Hz)	77.1	3.15(1H,d,J=10.8 Hz)
12	77.0		84.1	
13	38.1	1.82(1H,ddd,J=14.4,11.4,3.0 Hz) 1.54–1.52(1H,m)	36.9	2.00–1.98(1H,m) 1.80(1H,dd,J=12.0,7.8 Hz)
14	25.3	2.01–1.96(1H,m) 1.33–1.30(1H,m)	30.4	1.92–1.89(1H,m) 1.42(1H,dd,J=12.0,7.2 Hz)
15	75.3		32.6	2.09–2.05(1H,m)
16	22.3	1.13(3H,s)	19.0	0.85(3H,d,J=6.6 Hz)
17	29.6	1.11(3H,s)	17.0	0.92(3H,d,J=6.6 Hz)
18	15.2	1.58(3H,s)	16.8	1.53(3H,s)
19	14.9	1.56(3H,s)	20.6	1.73(3H,s)
20	24.3	1.16(3H,s)	19.9	1.03(3H,s)
1′			63.1	3.52(1H,dq,J=9.0,7.2 Hz) 3.38(1H,dq,J=9.0,7.2 Hz)
2′			15.6	1.19(3H,t,J=7.2 Hz)

^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)显示有 2 个烯基氢质子信号[δ_H 5.26(1H,d,J=9.0 Hz),4.89(1H,d,J=10.8 Hz)],1 个连氧碳上氢质子信号δ_H 4.22(1H,dd,J=12.0,6.0 Hz),高场区有 5 个甲基氢质子信号[δ_H 1.13(3H,s,CH_3-16),1.11(3H,s,CH_3-17),1.58(3H,s,CH_3-18),1.56(3H,s,CH_3-19),1.16(3H,s,CH_3-20)]。^{13}C-NMR 显示有 20 个碳信号,其中有两组烯碳信号(δ_C 133.0,132.6,128.1,127.7),三个连氧碳信号(δ_C 77.0,75.3,70.4)。综合以上^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 数据,推测化合物 **1** 可能为西松烷型二萜类化合物。同时在^{1}H-^{1}H COSY 图谱中,H-2[δ_H 2.52~2.45(1H,m,H-2a),0.92~0.87(1H,m,H-2b)]与 H-3[δ_H 4.89(1H,d,J=10.8 Hz)]存在相关信号;H-5[δ_H 2.05~2.02(2H,m)],H-6[δ_H 2.62~2.59(1H,m,H-6a),1.92~1.87(1H,m,H-6b)],H-7[δ_H 5.26(1H,d,J=9.0 Hz)]存在相关信号;H-9[δ_H 2.30~2.24(1H,m,H-9a),2.20~2.17(1H,m,H-9b)],H-10[δ_H 1.73(1H,dd,J=12.0,5.4 Hz,H-10a),1.29~1.27(1H,m,H-10b)],H-11[δ_H 4.22(1H,dd,J=12.0,6.0 Hz)]存在相关信号。在 HMBC 图谱中,H-3 与 C-1(δ_C 40.0),C-5(δ_C 36.5),C-18(δ_C 15.2)存在相关信号;H-7 与 C-9(δ_C 39.3),C-19(δ_C 14.9)存在相关信号;H-11 与 C-12(δ_C 77.0),C-13(δ_C 38.1),C-20(δ_C 24.3)存在相关信号;H-13 与 C-1(δ_C 40.0),C-20(δ_C 24.3)存在相关信号;H-14 与 C-1(δ_C 40.0)存在相关信号;CH_3-16,CH_3-17 与 C-15(δ_C 75.3),C-1(δ_C 40.0)存在相关信号;CH_3-18 与 C-4(δ_C 132.6),C-3(δ_C 128.1),C-5(δ_C 36.5)存在相关信号;CH_3-19 与 C-8(δ_C 133.0),C-7(δ_C 127.7),C-9(δ_C 39.3)存在相关信号;CH_3-20 与 C-12(δ_C 77.0),C-11(δ_C 70.4),C-13(δ_C 38.1)存在相关信号。故确定化合物 **1** 的平面结构如图 2 所示。

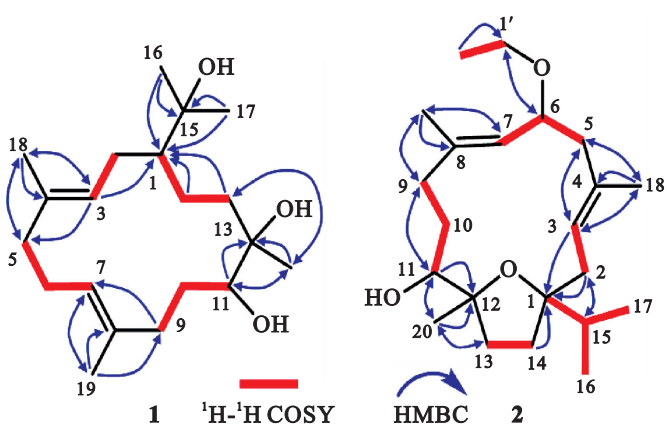


Figure 2　Key ^{1}H-^{1}H COSY and HMBC correlations of compounds 1 and 2

化合物**1**的立体结构通过NOESY图谱及偶合常数进行鉴定。首先，H-11[δ_H 4.22(1H,dd,J=12.0,6.0 Hz)]与H-10a[δ_H 1.73(1H,dd,J=12.0,5.4 Hz)]的偶合常数(J=12.0 Hz)较大，提示H-11与H-10a二面角接近180°，属于直立键，即为α朝向，与文献报道一致[4,15,19]。同时在NOESY图谱中，CH_3-20[δ_H 1.16(3H,s)]与H-11，H-11与H-10b[δ_H 1.29～1.27(1H,m)]以及H-11与H-1[δ_H 1.64～1.59(1H,m)]存在相关信号，提示H-1、H-10b、H-11和CH_3-20位于分子环结构的一侧，均为α朝向。此外，根据H-3[δ_H 4.89(1H,d,J=10.8 Hz)]与H-1，H-3与H-2a[δ_H 2.52～2.45(1H,m)]以及CH_3-18[δ_H 1.58(3H,s)]与H-2b[δ_H 0.92～0.87(1H,m)]之间的NOE相关峰，可以确定C-3位双键为E构型；而H-7[δ_H 5.26(1H,d,J=9.0 Hz)]与H-9a[δ_H 2.30～2.24(1H,m)]，CH_3-19[δ_H 1.56(3H,s)]与H-9b[δ_H 2.20～2.17(1H,m)]之间的相关信号，则证实C-7位双键亦为E构型。基于此，化合物**1**的相对构型如图3所示。

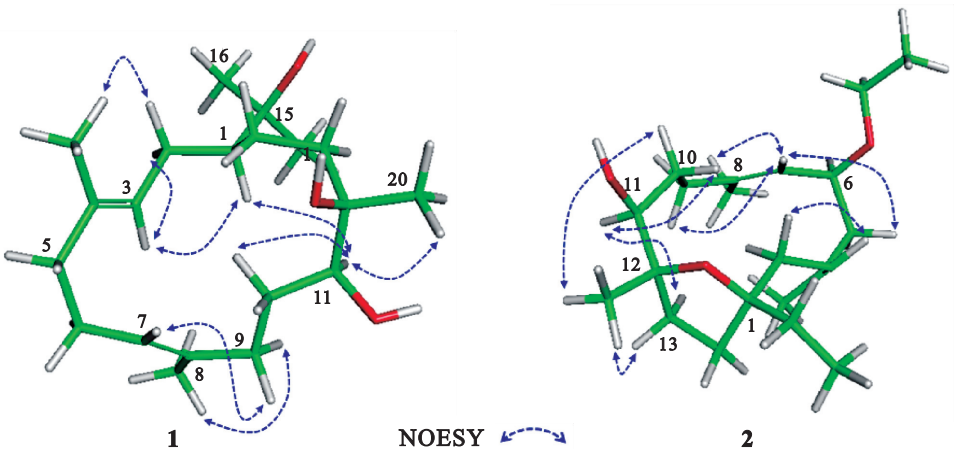


Figure 3 Key NOESY correlations of compounds 1 and 2

通过比较化合物**1**的计算ECD图谱与实验ECD图谱(图4)，发现化合物**1**的实验ECD图谱在207 nm处有负的Cotton效应，203 nm处有正的Cotton效应，与(1S,11S,12R)-**1**构型的ECD图谱更吻合，从而确定化合物**1**的绝对构型。综上所述，最终鉴定化合物**1**的结构为(1S,3E,7E,11S,12R)-cembra-3,7-dien-11,12,15-triol，经SciFinder数据库检索未发现相关文献报道，表明化合物**1**是新化合物。

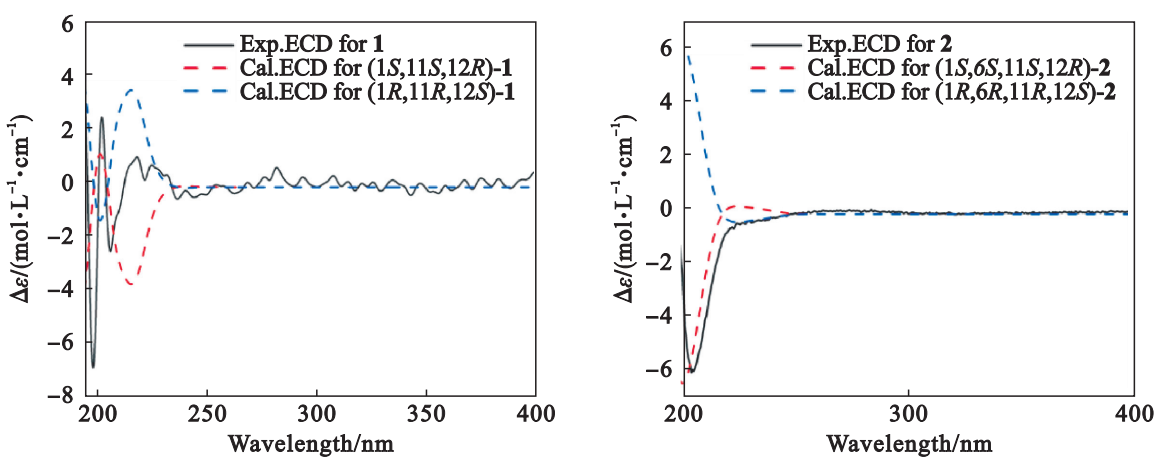


Figure 4 The experimental and calculated ECD spectra of compounds 1 and 2

化合物**2**：黄色油状(MeOH)，$[\alpha]_D^{25}$ = −42.4(c=0.10,MeOH)。HR-ESI-MS给出其准分子离子峰 m/z: 373.2717 [M+Na]$^+$(计算值373.2719，$C_{22}H_{38}O_3Na$)，结合^{1}H-NMR和^{13}C-NMR数据确定化合物分子式为$C_{22}H_{38}O_3$，计算其不饱和度为4。化合物**2**的^{1}H-NMR和^{13}C-NMR数据见表1。

^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)显示有2个烯基

氢质子信号[δ_H 5.18(1H,br s),5.05(1H,d,J = 9.6 Hz)],4 个连氧碳上氢质子信号[δ_H 4.16(1H,td,J = 10.8,4.2 Hz),3.52(1H,dq,J = 9.0,7.2 Hz),3.38(1H,dq,J = 9.0,7.2 Hz),3.15(1H,d,J = 10.8 Hz)],高场区有 6 个甲基氢质子信号[δ_H 0.85(3H,d,J = 6.6 Hz,CH_3-16),0.92(3H,d,J = 6.6 Hz,CH_3-17),1.53(3H,s,CH_3-18),1.73(3H,s,CH_3-19),1.03(3H,s,CH_3-20),1.19(3H,t,J = 7.2 Hz,CH_3-2′)]。^{13}C-NMR显示有 22 个碳信号,其中有两组烯碳信号(δ_C 139.4,130.8,126.9,124.7),五个连氧碳信号(δ_C 88.0,84.1,77.1,73.6,63.1)。综合以上 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR数据,推测化合物 **2** 可能为西松烷型二萜类化合物。

通过与文献对比发现,除了乙氧基[δ_C 63.1,δ_H 3.52(1H,dq,J = 9.0,7.2 Hz),3.38(1H,dq,J = 9.0,7.2 Hz);δ_C 15.6,δ_H 1.19(3H,t,J = 7.2 Hz)]外,化合物 **2** 的核磁数据与已知化合物 boscartin I 的数据很接近[4]。结合化合物 **2** 的 HMBC 图谱中,H-6[δ_H 4.16(1H,td,J = 10.8,4.2 Hz)]与 C-8(δ_C 139.4),C-1′(δ_C 63.1),C-5(δ_C 46.1)存在相关信号;H-2′[δ_H 1.19(3H,t,J = 7.2 Hz)]与 C-1′存在相关信号,提示乙氧基连接于 C-6 位。综合以上信息,推测化合物 **2** 为 boscartin I 的 6 位乙醚化产物(图 2)。化合物 **2** 的立体结构可通过 NOESY 图谱及偶合常数确定。H-6 与 H-5a[δ_H 2.44(1H,br d,J = 12.0 Hz)],H-11[δ_H 3.15(1H,d,J = 10.8 Hz)]与 H-10a[δ_H 2.04 ~ 2.01(1H,m)]的偶合常数较大,提示 H-6/H-5a、H-11/H-10a 二面角均接近 180°,属于直立键,为 α 朝向,与文献报道一致[4,15,19]。同时在 NOESY 图谱中,CH_3-20 与 H-10b[δ_H 1.47 ~ 1.44(1H,m)]和 H-15[δ_H 2.09 ~ 2.05(1H,m)]存在相关信号;H-11 与 H-10b 和 H-13a[δ_H 2.00 ~ 1.98(1H,m)]存在相关信号;H-3[δ_H 5.18(1H,br s)]与 H-2b[δ_H 2.06(1H,dd,J = 16.8,6.6 Hz)]和 H-11 存在相关信号;H-7[δ_H 5.05(1H,d,J = 9.6 Hz)]与 H-5b[δ_H 2.13(1H,t,J = 11.4 Hz)]和 H-9a[δ_H 2.35(1H,br d,J = 13.2 Hz)]存在相关信号;CH_3-19 与 H-7 存在相关信号。故确定化合物 **2** 的相对构型如图 3 所示。

通过比较化合物 **2** 的计算 ECD 图谱与实验 ECD 图谱(图 4),发现化合物 **2** 的实验 ECD 图谱在 206 nm 处有负的 Cotton 效应,与(1*S*,6*S*,11*S*,12*R*)-**2** 构型的 ECD 图谱更吻合,从而确定化合物 **2** 的绝对构型。综上所述,最终鉴定化合物 **2** 的结构为(1*S*,3*E*,6*S*,7*E*,11*S*,12*R*)-1∶12-epoxy-6-ethoxy-cembra-3,7-dien-11-ol,经 SciFinder 数据库检索未发现相关文献报道,表明化合物 **2** 是新化合物。

化合物 **3**:白色无定型粉末(MeOH),$[\alpha]_D^{25}$ = −17.3(c = 0.05,$CHCl_3$)。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z:379.2484[M + H]$^+$(计算值 379.2473,$C_{22}H_{35}O_5$),结合波谱数据确定化合物分子式为 $C_{22}H_{34}O_5$。^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:7.04(1H,td,J = 7.2,1.2 Hz,H-3),6.49(1H,d,J = 16.2 Hz,H-6),6.22(1H,d,J = 16.2 Hz,H-7),4.70(1H,dd,J = 12.0,1.8 Hz,H-11),2.49(1H,dd,J = 16.8,5.4 Hz,H-2a),2.25(1H,dd,J = 16.8,6.6 Hz,H-2b),2.07(3H,s,H-2′),2.00 ~ 1.99(1H,m,H-10a),1.83 ~ 1.82(1H,m,H-14a),1.81(3H,s,H-18),1.78 ~ 1.76(2H,m,H-9a,15),1.75 ~ 1.74(1H,m,H-13a),1.71 ~ 1.69(1H,m,H-13b),1.67 ~ 1.66(1H,m,H-10b),1.55 ~ 1.54(1H,m,H-14b),1.38 ~ 1.37(1H,m,H-9b),1.32(3H,s,H-19),1.20(3H,s,H-20),0.92(3H,d,J = 6.6 Hz,H-17),0.88(3H,d,J = 6.6 Hz,H-16)。^{13}C-NMR(150 MHz,$CDCl_3$)δ:199.1(C-5),171.4(C-1′),146.8(C-3),146.4(C-7),137.7(C-4),128.3(C-6),88.8(C-1),83.9(C-12),78.6(C-11),73.8(C-8),37.5(C-9),35.7(C-15),35.6(C-13),32.1(C-14),31.4(C-2),29.8(C-19),22.4(C-10),22.2(C-20),21.3(C-2′),18.4(C-16),17.0(C-17),11.3(C-18)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物 **3** 为 boscartin Z。

化合物 **4**:白色棱晶(MeOH),$[\alpha]_D^{25}$ = −52.0(c = 0.05,MeOH)。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z:323.2582[M + H]$^+$(计算值 323.2586,$C_{20}H_{35}O_3$),结合波谱数据确定化合物分子式为 $C_{20}H_{34}O_3$。^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:5.15(1H,t,J = 6.6 Hz,H-7),3.37(1H,d,J = 10.8 Hz,H-11),2.99(1H,dd,J = 5.4,3.0 Hz,H-3),2.18 ~ 2.14(1H,m,H-6a),2.13 ~ 2.10(2H,m,H-9a,15),2.09 ~ 2.07(1H,m,H-6b),2.06 ~ 2.03(1H,m,H-9b),2.02 ~ 1.99(2H,m,H-5a,13a),1.92 ~ 1.90(1H,m,H-10a),1.89 ~ 1.85

(1H,m,H-14a),1.81(1H,dd,J=15.6,2.4 Hz,H-2a),1.80~1.78(1H,m,H-13b),1.66(3H,s,H-19),1.51(1H,dd,J=15.6,5.4 Hz,H-2b),1.42~1.39(1H,m,H-14b),1.38~1.34(1H,m,H-10b),1.27(1H,td,J=12.6,4.2 Hz,H-5b),1.17(3H,s,H-18),1.08(3H,s,H-20),0.94(3H,d,J=7.2 Hz,H-17),0.90(3H,d,J=7.2 Hz,H-16)。^{13}C-NMR(150 MHz,$CDCl_3$)δ:135.6(C-8),123.4(C-7),88.2(C-1),84.5(C-12),77.7(C-11),60.1(C-3),59.1(C-4),38.1(C-5),36.7(C-13),36.0(C-2),32.9(C-9),32.7(C-15),30.3(C-10),29.7(C-14),23.9(C-6),20.0(C-20),18.8(C-19),18.5(C-16),16.9(C-17),16.8(C-18)。以上数据与文献[20]报道基本一致,故鉴定化合物**4**为 incensole oxide。

化合物**5**:无色油状(MeOH),$[\alpha]_D^{25}$=-29.3(c=0.05,$CHCl_3$)。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z:381.2631[M+H]$^+$(计算值381.2641,$C_{22}H_{37}O_5$),结合波谱数据确定化合物分子式为 $C_{22}H_{36}O_5$。^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:5.33(1H,d,J=8.4 Hz,H-7),4.83(1H,d,J=10.8 Hz,H-11),4.55(1H,ddd,J=12.6,8.4,3.6 Hz,H-6),3.02(1H,dd,J=4.8,1.8 Hz,H-3),2.45(1H,dd,J=12.6,3.6 Hz,H-5a),2.29(1H,br d,J=15.6 Hz,H-9a),2.19(1H,hept,J=6.6 Hz,H-15),2.11(1H,dd,J=14.4,3.6 Hz,H-10a),2.08(3H,s,H-2′),1.97~1.94(1H,m,H-13a),1.93~1.89(2H,m,H-2a,14a),1.80(3H,s,H-19),1.68~1.66(1H,m,H-10b),1.64~1.61(1H,m,H-13b),1.60~1.57(1H,m,H-9b),1.49(1H,dd,J=15.6,5.4 Hz,H-2b),1.42~1.37(1H,m,H-14b),1.30(1H,t,J=12.6 Hz,H-5b),1.23(3H,s,H-18) 1.13(3H,s,H-20),0.95(3H,d,J=6.6 Hz,H-17),0.89(3H,d,J=6.6 Hz,H-16)。^{13}C-NMR(150 MHz,$CDCl_3$)δ:171.3(C-1′),140.9(C-8),126.6(C-7),89.0(C-1),83.6(C-12),77.9(C-11),65.7(C-6),60.3(C-3),57.2(C-4),47.5(C-5),36.7(C-2),35.9(C-13),32.2(C-15),31.8(C-9),29.4(C-14),28.2(C-10),21.2(C-20),21.1(C-2′),20.1(C-19),18.6(C-16),17.5(C-18),16.6(C-17)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物**5**为 boscartin Q。

化合物**6**:无色油状(MeOH),$[\alpha]_D^{25}$=-18.6(c=0.05,$CHCl_3$)。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z:323.2555[M+H]$^+$(计算值323.2586,$C_{20}H_{35}O_3$),结合波谱数据确定化合物分子式为 $C_{20}H_{34}O_3$。^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:6.08(1H,d,J=10.2 Hz,H-3),4.26(1H,dd,J=9.9,2.4 Hz,H-11),3.54(1H,d,J=3.6 Hz,H-7),2.38(1H,t,J=13.2 Hz,H-6a),2.27~2.23(1H,m,H-5a),2.21~2.18(1H,m,H-10a),2.17~2.15(1H,m,H-2a),2.11~2.06(2H,m,H-2b,5b),1.96~1.91(1H,m,H-13a),1.86~1.83(1H,m,H-14a),1.82~1.80(1H,m,H-9a),1.79~1.78(1H,m,H-15),1.74~1.71(1H,m,H-9b),1.68~1.65(1H,m,H-10b),1.61(3H,s,H-18),1.44~1.40(1H,m,H-6b),1.39~1.36(1H,m,H-13b),1.30~1.23(1H,m,H-14b),1.15(3H,s,H-19),1.08(3H,s,H-20),1.04(3H,d,J=7.2 Hz,H-17),0.89(3H,d,J=7.2 Hz,H-16)。^{13}C-NMR(150 MHz,$CDCl_3$)δ:131.9(C-4),121.5(C-3),88.8(C-1),86.7(C-12),86.0(C-8),83.8(C-11),80.2(C-7),41.5(C-15),36.6(C-9),35.7(C-5),35.6(C-14),31.3(C-13),31.2(C-2),30.5(C-6),28.2(C-10),25.6(C-20),18.8(C-16),17.7(C-17),17.6(C-18)。以上数据与文献[21]报道基本一致,故鉴定化合物**6**为 isoincensole oxide。此外,在相同溶剂下,通过比较化合物**6**的实验 OR 值[$[\alpha]_D^{25}$=-18.6(c=0.05,$CHCl_3$)]与计算 OR 值[$[\alpha]_D^{25}$=-59.9(c=0.05,$CHCl_3$)],确定其立体构型与已知化合物 isoincensole oxide 一致。

化合物**7**:白色无定型粉末(MeOH),$[\alpha]_D^{25}$=+9.3(c=0.05,$CHCl_3$)。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z:323.2190[M+H]$^+$(计算值323.2222,$C_{19}H_{31}O_4$),结合波谱数据确定化合物分子式为 $C_{19}H_{30}O_4$。^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:6.75(1H,d,J=16.2 Hz,H-2),6.40(1H,d,J=16.2 Hz,H-3),4.19(1H,dd,J=9.6,4.8 Hz,H-11),3.58(1H,ddd,J=14.4,9.0,2.4 Hz,H-5a),3.39(1H,dd,J=6.6,4.8 Hz,H-7),2.32~2.28(1H,m,H-6a),2.25~2.20(1H,m,H-5b),2.15~2.11(1H,m,H-10a),1.93~1.90(1H,m,H-14a),1.88~1.87(1H,m,H-6b),1.86~1.85(1H,m,H-14b),1.84~1.83(1H,m,H-12),1.82~1.81(1H,m,H-15),1.80~1.79(1H,m,H-9a),1.68~1.66(1H,m,H-9b),1.53~

1.51(1H,m,H-10b),1.49 ~ 1.43(2H,m,H-13),1.14(3H,s,H-19),1.12(3H,s,H-20),0.93(3H,d,J = 6.6 Hz,H-17),0.89(3H,d,J = 6.6 Hz,H-16)。^{13}C-NMR(150 MHz,$CDCl_3$)δ:204.2(C-4),154.3(C-2),127.9(C-3),89.5(C-1),86.1(C-8,C-12),83.1(C-11),76.8(C-7),37.3(C-9),36.0(C-15),35.1(C-5),31.8(C-6),30.9(C-14),29.3(C-13),27.4(C-10),25.8(C-20),18.2(C-16),17.8(C-19),17.4(C-17)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物 **7** 为 boscartin T。

化合物 **8**:白色无定型粉末(MeOH),$[\alpha]_D^{25}$ = -44.0(c = 0.05,MeOH)。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z:339.2505$[M+H]^+$(计算值 339.2535,$C_{20}H_{35}O_4$),结合波谱数据确定化合物分子式为 $C_{20}H_{34}O_4$。^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:5.06(1H,s,H-18a),4.92(1H,s,H-18b),4.49(1H,d,J = 10.8 Hz,H-3),3.62(1H,d,J = 12.0 Hz,H-7),3.38(1H,dd,J = 8.4,6.6 Hz,H-11),2.54(1H,dd,J = 13.8,6.0 Hz,H-5a),2.24(1H,dd,J = 14.4,11.4 Hz,H-2a),2.21 ~ 2.19(1H,m,H-14a),2.15 ~ 2.12(1H,m,H-5b),2.05 ~ 2.03(1H,dd,J = 12.6,9.0 Hz,H-13a),2.02 ~ 2.01(1H,m,H-6a),1.78(1H,dd,J = 12.0,9.0 Hz,H-14b),1.66(1H,hept,J = 6.6 Hz,H-15),1.64 ~ 1.62(1H,m,H-2b),1.61 ~ 1.60(1H,m,H-13b),1.59 ~ 1.57(1H,m,H-6b),1.56 ~ 1.51(2H,m,H-9),1.37 ~ 1.33(2H,m,H-10),1.07(3H,s,H-19),1.05(3H,s,H-20),1.00(3H,d,J = 6.6 Hz,H-17),0.89(3H,d,J = 6.6 Hz,H-16)。^{13}C-NMR(150 MHz,$CDCl_3$)δ:151.9(C-4),110.8(C-18),86.7(C-1),85.6(C-12),85.0(C-7),74.9(C-11),71.2(C-3),69.6(C-8),37.5(C-15),35.0(C-2),34.2(C-5),33.3(C-14),32.3(C-9),32.1(C-13),27.9(C-6),27.0(C-20),25.2(C-19),23.0(C-10),19.2(C-16),16.5(C-17)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物 **8** 为 boscartin W。此外,在相同溶剂下,通过比较化合物 **8** 的实验 OR 值[$[\alpha]_D^{25}$ = -44.0(c = 0.05,MeOH)]与计算 OR 值[$[\alpha]_D^{25}$ = -45.5(c = 0.05,MeOH)]确定其立体构型与已知化合物 boscartin W 一致。

化合物 **9**:白色无定型粉末(MeOH),$[\alpha]_D^{25}$ = -85.3(c = 0.05,$CHCl_3$)。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z:339.2505$[M+H]^+$(计算值 339.2535,$C_{20}H_{35}O_4$),结合波谱数据确定化合物分子式为 $C_{20}H_{34}O_4$。^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:3.27(1H,dd,J = 12.0,2.3 Hz,H-11),3.12(1H,dd,J = 10.3,3.2 Hz,H-3),2.98(1H,d,J = 9.7 Hz,H-7),2.29(1H,dd,J = 14.1,3.2 Hz,H-2a),2.28(1H,dd,J = 13.8,7.2 Hz,H-5a),2.11 ~ 2.08(1H,m,H-14a),2.02(1H,dd,J = 12.0,8.6 Hz,H-13a),1.86 ~ 1.84(1H,m,H-6a),1.83 ~ 1.80(1H,m,H-9a),1.73 ~ 1.71(1H,m,H-15),1.70 ~ 1.68(1H,m,H-14b),1.61 ~ 1.59(1H,m,H-13b),1.58 ~ 1.56(1H,m,H-10a),1.54 ~ 1.51(1H,m,H-9b),1.36 ~ 1.33(1H,m,H-6b),1.32 ~ 1.30(1H,m,H-10b),1.24(3H,s,H-18),1.16(3H,s,H-19),1.14(3H,s,H-20),1.13 ~ 1.11(1H,m,H-2b),1.09(1H,br d,J = 15.2 Hz,H-5b),0.99(3H,d,J = 6.9 Hz,H-17),0.80(3H,d,J = 7.2 Hz,H-16)。^{13}C-NMR(150 MHz,$CDCl_3$)δ:87.5(C-7),86.9(C-1),85.6(C-12),84.4(C-11),69.6(C-8),63.0(C-3),62.2(C-4),40.4(C-5),40.1(C-9),36.5(C-15),33.8(C-14),32.2(C-13),30.6(C-2),26.7(C-20),26.4(C-10),23.7(C-6),20.3(C-19),18.9(C-16),16.7(C-18),16.2(C-17)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物 **9** 为 boscartin P。

5　结论

乳香作为临床常用的活血化瘀类中药材,其化学成分复杂[22],本研究在课题组前期工作的基础上,综合利用多种色谱分离手段和波谱鉴定技术,对乳香二氯甲烷洗脱部位的化学成分进行系统研究,共分离鉴定出 9 个西松烷型二萜类化合物,通过 SciFinder 数据库检索,确定化合物 **1** 和 **2** 为新化合物。西松烷型大环二萜是乳香中的主要化学成分,大多属于中低极性的亲脂性化合物,其极性主要取决于分子中含氧取代基的数量与类型。由于西松烷型二萜柔性大环骨架导致分子构象多变、刚性不足,难以获得单晶;加之新颖结构多为药材中痕量存在的微量成分,通过化学衍生法确定其立体构型难度较大。因此,基于量子化学计算拟合 ECD 图谱为其绝对构型解析提供了可靠的技术手段。

虽然目前国内外学者围绕乳香化学成分及其药理作用研究取得了一定进展[23-24]，但乳香作为传统中药，其活血定痛、消肿生肌的功效活性物质基础仍未得到系统阐释[25-26]。近年来，已有多篇文献报道乳香来源西松烷型二萜具有抗炎、抗肾纤维化、保肝、促进创面愈合等多种药理活性，既初步佐证了乳香药效的物质基础，也为本研究所得化合物的后续药理活性筛选提供了重要依据。本研究通过系统挖掘乳香中西松烷型二萜类化学成分，进一步丰富了其化学成分库，为深入揭示乳香药效物质提供了参考。

参考文献：

[1] HUANG Z H, WU M H, LUO S M, et al. Herbalogical study on olibanum (Ruxiang) [J]. Chin J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2020, 45(21): 5296-5303.

[2] Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol I [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2025.

[3] ABBOOD S M, KADHIM S M, ALETHARI A Y H, et al. Review on frankincense essential oils: chemical composition and biological activities [J]. Misan J Acad Stud, 2022, 21(44): 332-345.

[4] YU J, GENG Y, ZHAO H, et al. Diterpenoids from the gum resin of *Boswellia carterii* and their biological activities [J]. Tetrahedron, 2018, 74(40): 5858-5866.

[5] HUANG Q, SUN X T, ZHAO X S, et al. Quality standards of raw medicinal materials and decoction pieces of olibanum [J]. Mod Chin Med (中国现代中药), 2025, 27(10): 1970-1979.

[6] CAO B, WEI X C, XU X R, et al. Seeing the unseen of the combination of two natural resins, frankincense and myrrh: changes in chemical constituents and pharmacological activities [J]. Molecules, 2019, 24(17): 3076.

[7] HOU Y Q, WANG J, WU L, et al. A new triterpenic derivative from *Boswellia carterii* [J]. J Chin Med Mater (中药材), 2025, 48(7): 1705-1711.

[8] LIN Z R, BAO M Y, XIONG H M, et al. Boswellianols A-I, structurally diverse diterpenoids from the oleo-gum resin of *Boswellia carterii* and their TGF-β inhibition activity [J]. Plants, 2024, 13(8): 1074.

[9] WANG A H, ZHANG H J, WANG B, et al. Clinical application and compatibility analysis of Chinese patent medicines containing frankincense-myrrh herb pair [J]. Chin Tradit Pat Med (中成药), 2020, 42(11): 3014-3018.

[10] XU L L, CHEN Z C, HE M L, et al. Characteristic cembrane-type diterpenoids with nitric oxide inhibitory activity from the gum resin of *Boswellia carterii* Birdw [J]. Fitoterapia, 2024, 176: 106000.

[11] XU L L, CHEN Z C, HE M L, et al. A new norditerpenoid from gum resin of *Boswellia carterii* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2023, 54(18): 5833-5839.

[12] ROY N K, PARAMA D, BANIK K, et al. The journey of boswellic acids from synthesis to pharmacological activities [J]. Naunyn-Schmiedeberg's Arch Pharmacol, 2024, 397: 1477-1504.

[13] CHEN Z C. Studies on chemical constituents of olibanum [D]. Nanchang: Jiangxi University of Chinese Medicine, 2022.

[14] MENG Y Q, ZHAO L X, WANG Z, et al. Studies on the synthesis and antitumor activities of boswellic acid analogues [J]. Chin J Med Chem (中国药物化学杂志), 2005, 15(1): 16-21.

[15] YU J, ZHAO L, WANG Z, et al. Guided discovery of hepatoprotective polyhydroxy cembrane-type diterpenoids from the gum resin of *Boswellia carterii* by MS/MS molecular networking [J]. Phytochemistry, 2023, 216: 113897.

[16] YU Q H, SURA M B, WANG D W, et al. Isolation of boswelliains A-E, cembrane-type diterpenoids from *Boswellia papyifera*, and an evaluation of their wound healing properties [J]. Chin J Chem, 2021, 39(9): 2451-2459.

[17] GAO Y Y. Mechanisms underlying treatment of psoriasis with boswellic acid and its derivate [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.

[18] MAROUF B H, ISMAEEL D O, ABDULQADER G M R. Effect of different concentrations of topically applied *Boswellia serrata* extract on excisional wound healing in rats [J]. Iraqi J Pharm Sci, 2025, 34(1): 72-84.

[19] WANG Y G, REN J, MA J, et al. Bioactive cembrane-type diterpenoids from the gum-resin of *Boswellia carterii* [J]. Fitoterapia, 2019, 137: 104263.

[20] REN J, WANG Y G, WANG A G, et al. Cembranoids from the gum resin of *Boswellia carterii* as potential antiulcerative colitis agents [J]. J Nat Prod, 2015, 78(10): 2322-2331.

[21] GREVE H L, KAISER M, BRUN R, et al. Terpenoids from the oleo-gum-resin of *Boswellia serrata* and their antiplasmodial effects *in vitro* [J]. Planta

Med,2017,83(14/15):1214 – 1226.

[22] HE Q,YAN G M,YIN H X,et al. Analysis of the chemical compositions of olibanum of different origins based on UPLC-Q/TOF-MS combined with multivariate statistics methods[J]. J Nanjing Univ Tradit Chin Med(南京中医药大学学报),2025,41(5):668 – 677.

[23] LIU D,ZHAO L X,MENG Y Q,et al. The synthesis and apoptotic effect of 3-carboxyalkylcarbonyloxy-(11-oxo-) urs-12-ene-24-oate derivatives in human leukemia HL-60 cells[J]. Chin J Med Chem(中国药物化学杂志),2006,16(4):202 – 207.

[24] HUANG K,CHEN Y,LIANG K,et al. Review of the chemical composition,pharmacological effects,pharmacokinetics,and quality control of *Boswellia carterii*[J]. Evid Based Complement Alternat Med,2022,2022:6627104.

[25] JIANG X W,ZHANG B Q,QIAO L,et al. Acetyl-11-keto-β-boswellic acid extracted from *Boswellia serrata* promotes Schwann cell proliferation and sciatic nerve function recovery[J]. Neural Regen Res,2018,13(3):484 – 491.

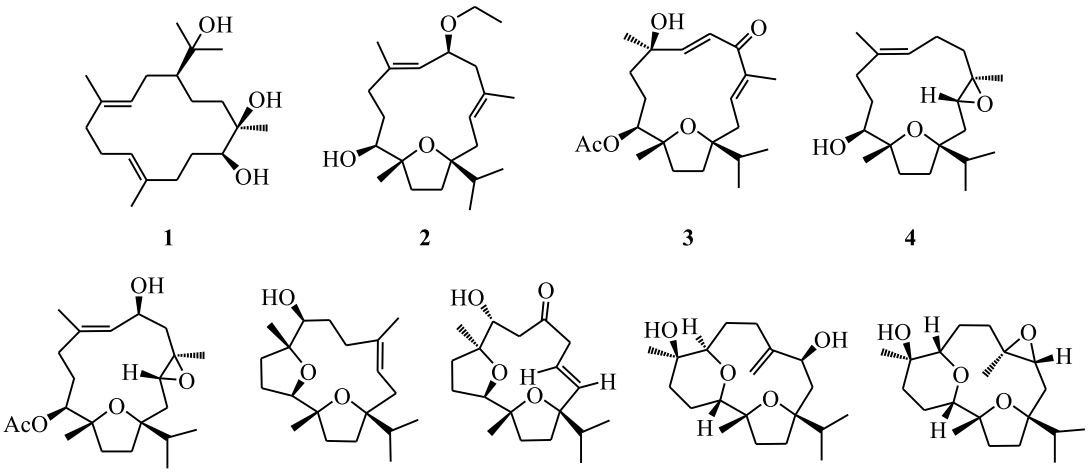
[26] ZHANG Y K. The effects of bioactive components boswellic acids on " detoxification & sarcogenic " in gastric ulcer rats[D]. Xi′an:Fourth Military Medical University,2016.

Isolation and structural elucidation of cembranoids from gum resin of *Boswellia sacra*

NIU Jingjing,SHI Linghui,LIU Hongqin,ZHANG Bingyang*,QIU Feng*

(*Tianjin Key Laboratory of Therapeutic Substance of Traditional Chinese Medicine,College of Traditional Chinese Medicine,Tianjin University of Traditional Chinese Medicine,Tianjin* 301617,*China*)

Abstract:The 95% ethanol extract from *Boswellia sacra*. Flueck gum resin was subjected to phytochemical investigation. The isolated constituents were obtained by sequential chromatographic separation,and their structures were elucidated according to the spectroscopic data. Therefore,nine compounds were isolated and identified as(1*S*,3*E*,7*E*,11*S*,12*R*)-cembra-3,7-dien-11,12,15-triol(**1**),(1*S*,3*E*,6*S*,7*E*,11*S*,12*R*)-1∶12-epoxy-6-ethoxy-cembra-3,7-dien-11-ol(**2**),boscartin Z(**3**),incensole oxide(**4**),boscartin Q(**5**),isoincensole oxide(**6**),boscartin T(**7**),boscartin W(**8**),boscartin P(**9**). Compounds **1** and **2** are previously undescribed cembranoid derivatives.



Key words:olibanum; chemical constituent; cembranoid; structural identification; ECD calculation