

自由基捕捉剂抗氧活性的分子模拟

胡雪莹, 吕 涯*

(华东理工大学石油加工研究所, 上海 200237)

摘要:为探究抗氧化剂抗氧化活性,采用 Materials Studio 7.0 版本模拟软件 Dmol3 模块对自由基捕捉剂类抗氧化剂中的酚类和胺类抗氧化剂分子进行模拟计算分析。通过对 4 种典型抗氧化剂分子的前线轨道及 X—H 键解离能结果进行分析可知,2,6-二叔丁基对甲酚抗氧化活性略好于 4,4-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚),*N*-苯基- α -萘胺抗氧化活性明显高于 4-丁基-4'-辛基二苯胺,且在此 4 种抗氧化剂中酚类抗氧化剂活性略高于胺类。在典型抗氧化剂分子的基础上,探究取代基变化对分子抗氧化活性的影响,得出取代基对分子的抗氧化活性有显著影响,且取代基碳数越多抗氧化剂分子越活泼的结论。

关键词:酚类抗氧化剂;胺类抗氧化剂;前线轨道理论;键解离能

中图分类号:TQ015.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)09-0212-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.09.046

Molecular simulation on antioxidative activity of free radical scavenger

HU Xue-ying, LV Ya*

(Petroleum Processing Research Institute, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract:In order to explore the activity of antioxidant, the molecules of phenolic and amine antioxidants among free radical scavenging antioxidants are simulated and analyzed by using Dmol3 module of Material Studio 7.0 simulation software. Through analyzing the frontier orbitals and X-H bond dissociation energies of four typical antioxidant molecules, it is found that the antioxidative activity of 2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol is slightly better than that of 4,4-methylene-bis(2,6-di-tert-butyl phenol), and that of *N*-phenyl- α -naphthylamine is significantly higher than that of 4-butyl-4'-octyl diphenylamine. Among the four kinds of antioxidant, phenolic antioxidants exhibit a slightly higher activity than amine antioxidants. On the basis of typical antioxidant molecules, the effects of substituents on the antioxidative activity of antioxidant molecules are investigated. It is concluded that substituents have significant effects on the antioxidative activity of antioxidant molecules, and the more carbon number of substituents, the more active the antioxidant molecules are.

Key words:phenolic antioxidants; amine antioxidants; frontier orbital theory; bond dissociation energy

随着计算机技术的飞速发展和理论化学的不断深入,以及对环保要求的不断提高,分子模拟技术应运而生。它不仅模拟分子的静态结构,还能模拟动态实验过程,得到分子的各项物化性质。借助分子模拟技术,可以研究分子的基本性质、与之相关的反应、反应发生的路径及机理等;与实验结合,全面合理地解释实验结果;或代替某些传统的实验方法,节约研究成本,减少实验废料的产生。

分子模拟技术近年在油品添加剂研究领域也开始得到关注,可以帮助研究人员分析了解添加剂的结构、作用机理及相互作用,为油品添加剂的改良提升和研发设计提供了新的思路^[1]。

由于油品在运行过程中受到氧、热及金属催化的作用,性质不断劣化,影响了油品的正常使用,因此提高氧化安定性一直是研究重点,加入抗氧化剂就是便捷且有效的方式之一。根据作用机理的不同,可以将抗氧化剂分为自由基捕捉剂、过氧化物分解剂、金属钝化剂 3 类。自由基捕捉剂可提供活泼氢

原子与氧化初期产生的自由基结合,生成稳定的化合物,终止链反应。包含的种类有酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂和酚胺类化合物等^[2-4]。

目前已有大量关于酚类和胺类抗氧化剂的研究,为进一步提高抗氧化剂的性能,科研工作者们在提高活性、减低毒性、改善变色等都方面投入了巨大的努力^[5]。其中通过烷基取代基改变分子结构提高抗氧化剂的活性是十分重要的一个部分^[6]。Mitra 等^[7]和 Ohkatsu 等^[8]的研究表明,在酚类抗氧化剂分子中,邻位取代基的存在会降低 O—H 键的解离能,提高抗氧化剂分子的反应活性,因此目前广泛使用的酚类抗氧化剂为 2 个邻位被叔丁基取代的屏蔽酚型抗氧化剂;对位取代基的存在一方面能够通过其供电效应增加酚类羟基上氧原子的电子云密度,另一方面是通过对位取代基的诱导效应来定位自由基电子,由此加速了羟基上氢原子与过氧自由基的反应,进而提高了反应活性;并且—CH₂—结构越多,越有利于抗氧化能力^[9-10]。在胺类抗氧化剂中,在 N 上引入苯

收稿日期:2018-12-20;修回日期:2019-07-16

作者简介:胡雪莹(1994-),女,硕士,研究方向为油品氧化安定性;吕涯(1968-),女,博士,副教授,研究方向为润滑油及其添加剂,通讯联系人,ylv@ecust.edu.cn。

环或萘基可以增强分子的给电子能力^[11],提高抗氧化活性,因此目前广泛使用的是二苯胺类及苯基萘胺类抗氧化剂,且苯基萘胺中的 *N*-苯基- α -萘胺的抗氧化活性要优于二苯胺类抗氧化剂^[12];二苯胺类抗氧化剂分子中多以对位取代的二烷基二苯胺为主,且取代基支链越多越有利于分子的抗氧化活性^[13];但关于二苯胺类邻位取代基对抗氧化活性的研究较少。

本研究选用 2,6-二叔丁基对甲酚、4,4 亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4-丁基-4'-辛基二苯胺、*N*-苯基- α -萘胺 4 种典型的自由基捕捉剂类抗氧化剂进行分子模拟,即 HOMO 轨道、LUMO 轨道以及键长、键解离能的分析,由其得失电子的能力和 X—H 键的断键难易程度判断抗氧化剂分子的抗氧化活性。并在 2,6-二叔丁基对甲酚、二苯胺的基础上,改变其邻位或对位取代基,探究取代基变化对抗氧化活性的影响。

1 分子模型的建立

本文中模拟计算选用的软件为 Materials Studio 7.0, Dmol3 模块,计算方法选择 GGA, 泛函选择 BP 形式, 基组设置为 DNP, 由于模拟计算过程中需要断键, 计算能量时存在自由基, 故所有电子自旋选用 Spin unrestricted。

1.1 酚类抗氧化剂

酚类抗氧化剂中屏蔽酚类抗氧化剂是目前应用最为广泛的一类。因此建立以下典型的单酚类(2,6-二叔丁基对甲酚)、双酚类[4,4 亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)]2 种抗氧化剂的分子模型,并进行结构优化,见图 1。

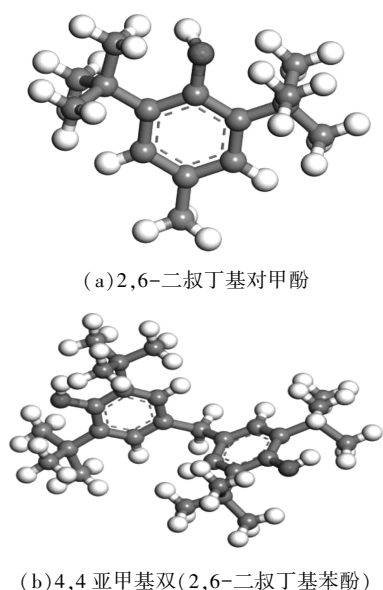


图 1 酚类抗氧化剂分子模型

从图 1 可以看出,2,6-二叔丁基对甲酚分子酚羟基对位的甲基、邻位的叔丁基均呈四面体结构,羟基、苯环与甲基、叔丁基均不在同一平面内,整个分子结构基本呈现出空间对称。4,4 亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚) 2 个苯环不在同一平面内,羟基与苯环也不在同一平面;甲基、叔丁基均呈四面体结构。

1.2 胺类抗氧化剂

目前,胺类抗氧化剂中应用最广泛的为烷基取代二苯胺类及 *N*-苯基-萘胺。由于工业品烷基取代二苯胺为单取代、双取代和三取代的混合物^[14-15],为了综合考虑邻、对位取代基的存在对分子空间构型的影响,建立以下结构的烷基取代二苯胺(2,4,4'-异丁基-二苯胺)、苯基萘胺(*N*-苯基- α -萘胺)抗氧化剂的分子模型,并进行结构优化,见图 2。

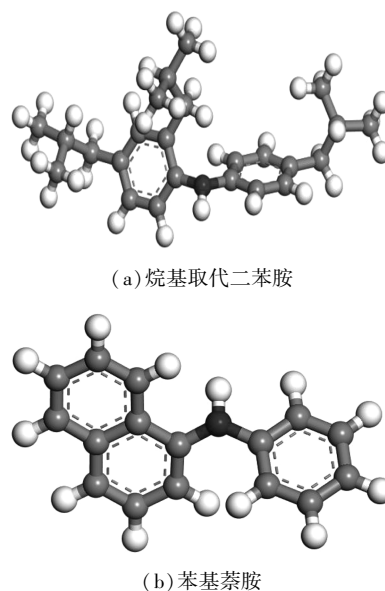


图 2 胺类抗氧化剂分子模型

由图 2 可知,烷基取代二苯胺的烷基取代基均呈立体结构,2 个苯环不在同一平面,呈现出空间结构,由胺基连接。苯基萘胺的苯环、萘环分别在 2 个平面内,由胺基连接,呈现微小的交错。

2 抗氧化剂活性的模拟计算

2.1 活性反应区域模拟计算

为判断出分子反应发生的区域,减少非反应活性原子间键离能的计算,对抗氧化剂分子的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道进行计算。根据福井谦一的前线轨道对称守恒原理,HOMO 轨道反应分子贡献电子能力,而 LUMO 轨道反应分子接受电子的能力,且 HOMO 和 LUMO 的能级差反映了电子从 HOMO 跃

迁到 LUMO 所需的能量大小,能级差越小,电子越容易被激发,反应活性越高,与之相关的反应越容易发生。

图 3、图 4 给出 2,6-二叔丁基对甲酚、4,4 亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)分子最高占据轨道 HOMO 与最低不占据轨道 LUMO 图(颜色深浅表示波函数正负)。

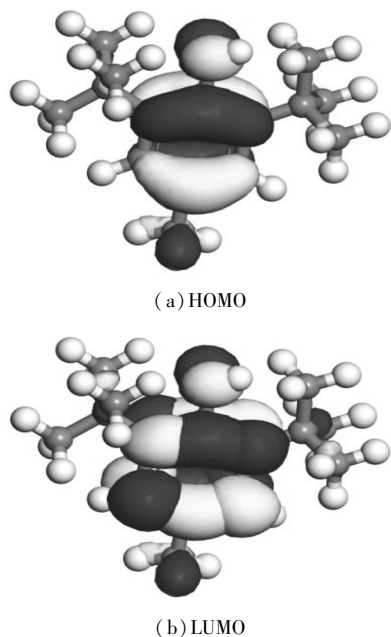


图 3 2,6-二叔丁基对甲酚分子前线轨道

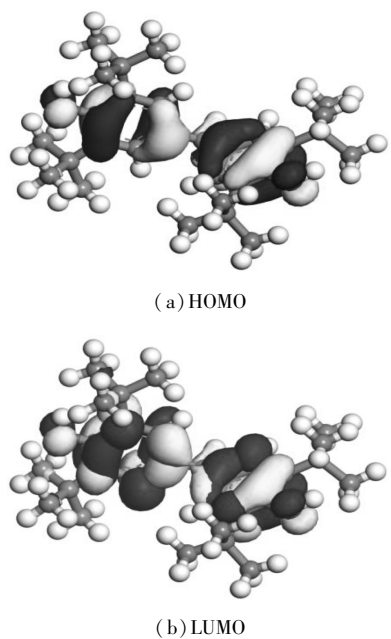


图 4 4,4 亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)分子前线轨道

由图 3 可知,2,6-二叔丁基对甲酚分子中易给出电子的部位是羟基、苯环及其对位的甲基;而易得

电子的部位也是羟基、苯环、对位甲基和邻位的叔丁基。由图 4 可知,4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)分子中易给出电子的部位是羟基、苯环及连接 2 个苯环的 C 原子,已得到电子的部位也是羟基、苯环及连接 2 个苯环的 C 原子,加上羟基邻位的叔丁基。由此说明抗氧化剂分子在抗氧化过程中这些部位容易发生反应,起到抗氧化作用。

图 5、图 6 给出 4-丁基-4'-辛基二苯胺、N-苯基- α -萘胺分子最高占据轨道 HOMO 与最低不占据轨道 LUMO 图。

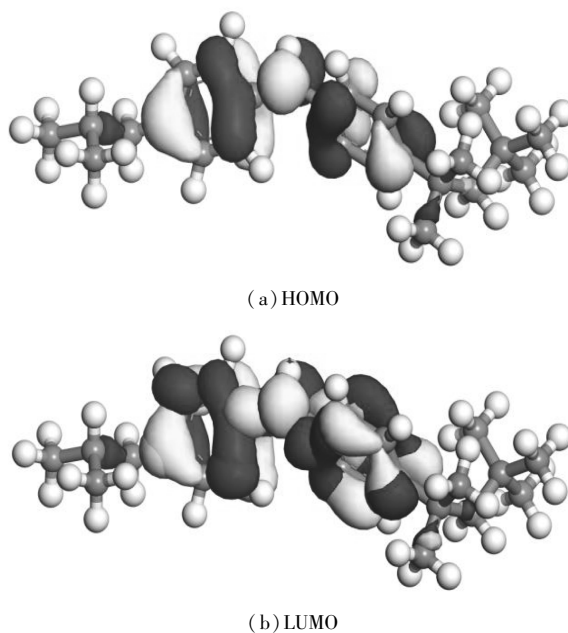


图 5 4-丁基-4'-辛基二苯胺分子前线轨道

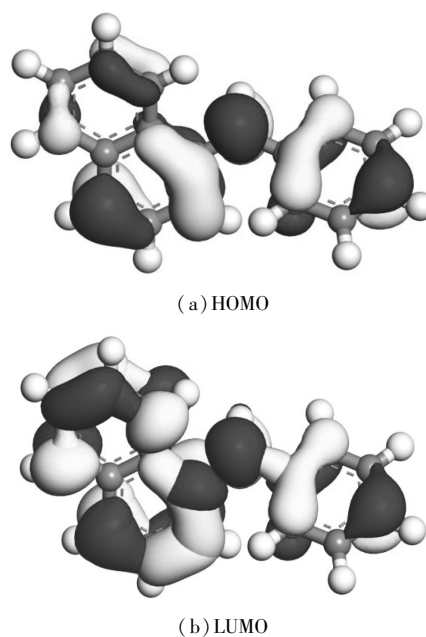


图 6 N-苯基- α -萘胺分子前线轨道

由图可知,4-丁基-4'-辛基二苯胺易得失电子的部位均是胺基、苯环及连接苯环与取代基的C原子附近;*N*-苯基- α -萘胺易得失电子的部位均是胺基、苯环及萘环。可以推测在抗氧化过程中,这些部位主要发生反应,起到抗氧化作用。

2.2 X—H 键解离能模拟计算

根据自由基捕捉剂的抗氧化机理,抗氧化剂分子可提供1个活泼氢原子与氧化初期产生的自由基结合,生成稳定的化合物,终止链反应,推测其易发生

反应的部位为羟基或胺基上的氢原子。键解离能是表征自由基捕捉剂类抗氧化剂是否容易发生反应的重要参数,X—H键解离能小则表明键易均裂,即能够较容易地将H转移给过氧基,抗氧化性就越强。因此,计算X—H键断裂的键解离能,由此推测抗氧化反应活性的强弱,判断抗氧化性能的优劣。此处X—H键的解离能为分子脱去氢原子后的自由基能量加氢自由基能量减去分子能量。以上4种抗氧化剂分子的X—H键解离能结算结果见表1。

表1 抗氧化剂分子X—H键解离能

	分子能量/ha	自由基能量/ha	键解离能/ha	键解离能/(kJ·mol ⁻¹)
2,6-二叔丁基对甲酚	-661.42153	-660.79353	0.12820	336.59435
4,4亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)(单羟基反应)	-1282.31819	-1281.69008	0.12831	336.87791
4,4亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)(双羟基反应)	-1282.31819	-1281.06110	0.25749	676.04367
4-丁基-4'-辛基二苯胺	-990.5983326	-989.9619773	0.13656	358.52594
<i>N</i> -苯基- α -萘胺	-672.4438153	-671.809857	0.13416	352.23262

从表1可以看出,2种酚类抗氧化剂羟基O—H键断裂所需的解离能 E 相差不大,2,6-二叔丁基对甲酚略低。但4,4亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)2个羟基O—H键同时断裂所需的解离能较大,所以双酚型抗氧化剂一般是1个羟基O—H键先断裂,生成自由基后再发生后续一系列反应。

2种胺类抗氧化剂的N—H键解离能有较明显的差别,*N*-苯基- α -萘胺较低,说明N—H键易断裂,在反应中容易给出H原子,有较高的抗氧化活性。

对比4种抗氧化剂分子的X—H的键解离能,4-丁基-4'-辛基二苯胺最高,*N*-苯基- α -萘胺次之,2,6-二叔丁基对甲酚、4,4亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)相近,均较小。可推测在同等条件下,4-丁基-4'-辛基二苯胺的抗氧化活性最差,*N*-苯基- α -萘胺较好,2,6-二叔丁基对甲酚、4,4亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)相近。

结合前述前线轨道图、键解离能计算结果来看,4种抗氧化剂分子易发生反应的部位均为X—H键、苯环、萘环及与其相连的取代基部位,酚类抗氧化剂的抗氧化活性略好于胺类抗氧化剂。通过键解离能可以判断分子发生抗氧化作用的第一步的难易程度,通过观察前线轨道的电子云分布可以了解分子的活性位,由此推测后续可能的反应步骤,研究其抗氧化机理。

3 取代基对抗氧化剂分子抗氧化活性影响的探究

在上述模拟计算的基础上,以图7、图8为基础,R为取代基,改变羟基对位的取代基,胺基对位、邻位的取代基,对分子进行模拟计算,探究取代基变化对抗氧化活性的影响。

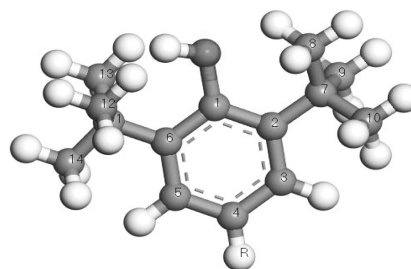


图7 酚类抗氧化剂的碳原子编号

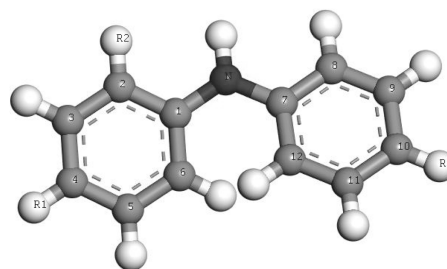


图8 胺类抗氧化剂碳原子编号

3.1 酚类抗氧化剂

分别选用对位取代基为H、甲基、乙基、丙基、丁

基的分子进行模拟计算得到 O—H 键解离能, 结果见表 2。

表 2 不同取代基酚类抗氧化剂分子 O—H 键解离能

	分子能量/ ha	自由基 能量/ha	键解离能/ ha	键解离能/ (kJ·mol ⁻¹)
H	-622.0983892	-621.46692	0.13166	345.67727
甲基	-661.4215319	-660.79352	0.12820	336.59435
乙基	-700.7394441	-700.11167	0.12797	335.98445
正丙基	-740.0607303	-739.43253	0.12839	337.08796
异丙基	-740.0602368	-739.43192	0.12852	337.42086
正丁基	-779.3814575	-778.75419	0.12746	334.64439
伯丁基	-779.3729301	-778.74401	0.12911	338.98014
仲丁基	-779.3812608	-778.75329	0.12817	336.51191
叔丁基	-779.3666035	-778.73419	0.13261	348.15600

由表 2 可知, 当羟基对位取代基不同时, 羟基 O—H 键的键解离能会随之发生变化。当对位无取代基时 O—H 键解离能较高, 抗氧化活性较低, 出现取代基后 O—H 键解离能有了明显的下降。除正丙基外, 随着取代基碳数的增加, O—H 键解离能逐步递减, 抗氧化剂越活泼; 但相同碳数下支链越多时, O—H 键解离能越高, 抗氧化剂分子的抗氧化活性越低。当邻位和对位均为叔丁基时, O—H 键解离能最高, O—H 键难断裂, 较难起到抗氧化作用。

3.2 胺类抗氧化剂

分别选用邻、对位取代基为 H、异丁基、异辛基的分子进行模拟计算得到 N—H 键解离能, 结果见表 3。

表 3 不同取代基胺类抗氧化剂分子 N—H 键解离能

	分子能量/ ha	自由基能量/ ha	键解离 能/ha	键解离能/ (kJ·mol ⁻¹)
1-H 2-H	-518.76988	-518.13059	0.13948	366.20789
1-异丁基 2-H	-833.33655	-832.69994	0.13681	359.19649
1-异丁基 2-异丁基	-990.61522	-989.97549	0.13992	367.36994
1-异丁基 2-异辛基	-1147.87002	-1147.23824	0.13198	346.51874
1-异辛基 2-H	-1147.85627	-1147.21934	0.13713	360.02930
1-异辛基 2-异丁基	-1305.13774	-1304.50363	0.13431	352.62250
1-异辛基 2-异辛基	-1462.38909	-1461.75666	0.13263	348.21901

由表 3 可知, 苯环上无取代基时, 二苯胺的 N—H 键解离能较高, 当对位有异丁基、异辛基取代基时 N—H 键解离能出现了明显的降低; 在对位存在取代基的基础上, 当邻位有取代基时, N—H 键解离能

也出现明显降低, 且对位取代基相同时, 邻位取代基碳数越多键解离能越低; 但当邻位取代基相同的情况下, 对位取代基变化 N—H 键解离能并无明显变化。当邻、对位取代基均为异丁基时, N—H 键解离能较高, 与无取代基时相似, 推测可能是分子内部对其有作用力, 束缚其给出 H 原子。由此可知, 除特殊情况外, 取代基对抗氧化剂分子的抗氧化活性有显著影响, 当对位、邻位有烷基取代基时, N—H 键解离能明显降低; 且对位取代基相同情况下, 邻位烷基取代基碳数越多, N—H 键解离能越低, 抗氧化活性越高。

4 结论

本研究对 4 种典型抗氧化剂分子——2,6-二叔丁基对甲酚、4,4-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、N-苯基- α -萘胺、取代烷基二苯胺的分子模型、活性反应区域及 X—H 解离能进行了计算, 得出以下结论。

(1) 2,6-二叔丁基对甲酚的抗氧化性能略好于 4,4-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚), 优于 N-苯基- α -萘胺, 4-丁基-4'-辛基二苯胺最弱。

(2) 2,6-二叔丁基对甲酚易发生反应的位置主要是羟基、苯环、对位甲基及叔丁基; 4,4-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)易发生反应的部位是羟基、苯环、连接 2 个苯环的 C 原子及叔丁基。4-丁基-4'-辛基二苯胺易发生反应的部位是胺基、苯环及一侧取代基; N-苯基- α -萘胺易发生反应的部位为胺基、苯环及萘环。从抗氧化剂分子的活性位计算结果还可深入探究抗氧化剂的抗氧化机理。

(3) 酚类抗氧化剂羟基对位取代基变化时, 易对抗氧化性能造成影响, 取代基碳数越多, 羟基 O—H 键越易断裂, 抗氧化活性越高; 但相同碳数下, 取代基支链越多, 羟基 O—H 键越难断裂, 相对来说抗氧化效果越差。

(4) 胺类抗氧化剂有无取代基对抗氧化活性有明显影响, 当苯环邻、对位存在取代基时, N—H 键解离能显著下降, 抗氧化活性升高; 对位取代基相同时, 邻位取代基碳数越多, N—H 键越易断裂, 抗氧化活性越高。

参考文献

- [1] 周涵, 任强. 分子模拟技术在石油化工领域的应用进展[J]. 计算机与应用化学, 2006, 23(1): 15-19.
- [2] 吕涯. 石油产品添加剂[M]. 广州: 华东理工大学出版社, 2011.

(下转第 221 页)

BE。利用回归模型预测最佳工艺参数为理论板数 25.21、进料位置 15.14、溶剂进料位置 2.16、回流比 1.85、溶剂比 9.24,响应值 X_d 预测值为 99.84%;考虑工艺参数的实际物理意义,将其修正为理论板数为 25、进料位置为 15、溶剂进料位置为 2、回流比为 1.85、溶剂比为 9.24,在此工艺条件下,响应值 X_d 的实际值为 99.55%,与模型预测值偏差为 0.29%,进一步证明了模型的可靠性。

3 结论

针对双氯芬酸盐合成工艺中溶剂废液的特点和合成工艺对回收酯的质量分数要求,建立醋酸异丙酯-低碳醇共沸体系分离工艺流程。在单因素法优化结果基础上,利用响应面法对工艺过程参数进行优化,得到关键工艺参数与回收酯的质量分数的二次回归模型,在模型预测的最优工艺参数下,回收酯的质量分数高于单因素优化法确定的工艺条件下酯的质量分数,且与模型预测值偏差仅为 0.29%,证明采用响应面法回归的模型是可靠、有效的,且经回归模型的显著性检验结果确定关键工艺参数对回收酯的质量分数的主次影响顺序。研究结果为制药废液酯-醇分离工艺设计提供理论依据。

参考文献

[1] 程能林.溶剂手册[M].5版.北京:化学工业出版社,2015.

(上接第 216 页)

- [3] Lv Ya, Zhou Dong. Utilizing fenton reagent to simulate oxidation processes in turbine oil [J]. *Lubrication Science*, 2014, 26(2): 131-139.
- [4] Roy M M, Malcolm F F, Stefan T O. Chemistry and technology of lubricants [M]. Springer, 2010.
- [5] Vulic I, Vitarelli G, Zenner J M. Structure property relationships: Phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution [J]. *Polym Degrad Stab*, 2002, 78(1): 27-34.
- [6] 王洪山, 郭琛, 孙亚斌. 酚类抗氧化剂及结构优化 [J]. *石油化工应用*, 2010, 29(7): 1-6.
- [7] Mitra I, Saha A, Roy K. Exploring quantitative structure-activity relationship studies of antioxidant phenolic compounds obtained from traditional Chinese medicinal plants [J]. *Molecular Simulation*, 2010, 36(13): 1067-1079.
- [8] Ohkatsu Y, Nishiyama T. Phenolic antioxidants-effect of ortho-substituents [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2000, 67(2): 313-318.
- [9] Jung K, Everson R J, Joshi B, et al. Structure-function relationship of phenolic antioxidants in topical skin health products [J]. *International Journal of Cosmetic Science*, 2016, 39: 217-223.

- [2] 陈琦, 顾正桂. 萃取精馏法分离正丁醇-异丁醇的模拟和实验研究 [J]. *计算机与应用化学*, 2014, 31(1): 113-116.
- [3] 刘艳杰, 潘高峰, 王桂英, 等. 萃取精馏分离乙酸甲酯-甲醇共沸物的模拟 [J]. *青岛科技大学学报: 自然科学版*, 2015, 36(6): 635-639.
- [4] 熊帅, 华超, 宁国庆, 等. 共沸精馏分离烯丙醇-水的工艺模拟及优化 [J]. *计算机与应用化学*, 2016, 33(7): 735-740.
- [5] 陈勇攀, 于洋, 白鹏. 共沸精馏分离丙炔醇-丁炔二醇-水的模拟及优化 [J]. *现代化工*, 2014, 34(3): 139-142.
- [6] 凌乾, 高文斌, 吴廷凯. 变压精馏分离醚后 C4 中甲醇组分模拟研究 [J]. *现代化工*, 2015, 35(12): 147-150.
- [7] 纪智玲, 王志恒, 廖丽华, 等. 具有最低共沸点难分离物系变压精馏分离 [J]. *化工进展*, 2014, 33(S1): 85-88.
- [8] 刘家棋. 分离过程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [9] 刘振学, 王力. 实验设计与数据处理 [M]. 北京: 化学工业出版社 2015: 111-124.
- [10] 王洪海, 耿海腾, 郭佳佳, 等. 正交设计与响应面优化法用于精馏系统的区别 [J]. *河北工业大学学报*, 2014, 3(1): 50-54.
- [11] 魏祯元, 钟耀广, 刘长江. 响应面优化法对香菇多糖提取的工艺研究 [J]. *辽宁农业科学*, 2010, (2): 11-14.
- [12] 李颖畅, 王亚丽, 齐凤元, 等. 响应面法优化蓝毒叶多糖提取工艺 [J]. *食品工业科技*, 2015, (3): 227-231.
- [13] 肖武, 李明月, 阮雪花, 等. 响应面法优化-水硫酸氢钠流化催化精馏生产乙酸乙酯工艺条件 [J]. *化工学报*, 2014, 65(11): 4465-4471.
- [14] 李群生, 王翔宇. 响应曲面法对三氯氢硅精馏工艺的优化 [J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2015, 42(1): 16-20.
- [15] 曹梦习, 赵培, 张辉, 等. 响应面法应用于隔壁塔优化的研究 [J]. *现代化工*, 2016, 36(11): 197-200. ■
- [10] Wright J S, Carpenter D J, McKay D J, et al. Theoretical calculation of substituent effects on the O-H bond strength of phenolic antioxidants related to vitamin E [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 119(18): 861-864.
- [11] Nishiyama T, Suzuki T, Hashiguchi Y, et al. Antioxidant activity of aromatic cyclic amine derivatives [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2002, 75(3): 549-554.
- [12] Lin D G, Vorobieva E V. On increasing the efficiency of amine antioxidant [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 98(1): 401-406.
- [13] Schwetlick K, Habicher W D. Antioxidant action mechanisms of hindered amine stabilisers [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2002, 78(1): 35-40.
- [14] Vincent J G, Hassan Y E, William E M, et al. Redesigning alkylated diphenylamine antioxidants for modern lubricants [J]. *Lubrication Science*, 2007; 19: 25-40.
- [15] Gatto V J, Moehle W E, Cobb T W, et al. The relationship between oxidation stability and antioxidant depletion in turbine oils [J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 2007, 24(2): 111-124. ■