А. С. Антипов (асп., инж.-технолог) ^{1,2}, В. А. Низов (к. т. н., доц.) ²

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕНАДИОНА С НАИМЕНЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ХРОМА

¹ ООО «Новохром»

462353, Оренбургская область, г. Новотроицк, ул. Промышленная 51, e-mail: lexrus91@bk.ru

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
кафедра технологии неорганических веществ

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: nizow.vas@yandex.ru

A. S. Antipov, V. A. Nizov

ANALYSIS OF THE POSSIBILITIES OF PRODUCING MENADIONE WITH THE LOWEST CHROMIUM CONTENT

¹ LLC «Novochrom»

51, Promyshlennaya Str., 462353, Novotroitsk, Russia, e-mail: lexrus91@bk.ru

² Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
19, Mira Str., 620002, Ekaterinburg, Russia, e-mail: nizow.vas@yandex.ru

Представлены результаты анализа доступных источников информации по производству витаминов серии К₃, к которым относятся 2-метил-1,4-нафтохинон (менадион), менадиона натрия бисульфит (MSB), менадиона никотинамида бисульфит (MNB). Основной проблемой наиболее технологичного способа производства, основанного на использовании соединений шестивалентного хрома для получения менадиона, как промежуточного соединения в технологии, признано повышенное содержание хрома в конечных продуктах. Показано, что для обеспечения высоких технико-экономических показателей в промышленном производстве витаминов необходимо исследовать особенности фракционирования хрома на ключевых стадиях технологического процесса и обосновать режимы эффективной очистки целевых соединений. Постановочный характер статьи призван облегчить последующие публикации по теме исследований.

Ключевые слова: бихромат натрия; витамин К₃; менадион; менадиона натрия бисульфит; менадиона никотинамида бисульфит; 2-метил-нафталин; 2-метил-1,4-нафтохинон; регламент ЕС №1831/2003; фракционирование хрома.

Витамины серии К относятся к группе жирорастворимых витаминов, необходимых для синтеза белков, обеспечивающих достаточный уровень свертывания крови, являются производными 2-метил-1,4-нафтохинона (менадиона), со структурной формулой:

The results of analysis of available information sources of K group vitamins production, which include 2-methyl-1, 4-naphthoquinone (menadione), menadione sodium bisulfite (MSB), menadionenicotinamide bisulfite (MNB) are presented. The main problem of the advanced method of a production, based on using of hexavalent chrome for producing menadione as an intermediate compound in the technology is high concentration of chrome in the final product. It is shown that providing of high technical and economical indexes in industrial vitamin production requires researching the chrome displacement at the technological process key stages special aspects and the validation of the target compound effective clearing modes. The statement-type character of the article is aimed to simplify the next publications in this research topic.

Key words: chromium fractionation; menadione; menadione nicotinamide bisulfite; menadione sodium bisulfite; 2-methylnaphthalene; 2-methyl-1,4-naphthoquinone; regulation EU no. 1831/2003; sodium dichromate; vitamin K₃.

Эти соединения играют большую роль в обмене веществ в костях и соединительной ткани, в работе почек, участвуют в усвоении кальция и обеспечении взаимодействия кальция и витамина D. В других тканях, например, в легких и сердце, тоже были обнаружены белковые структуры, которые могут быть синтезированы только с участием витамина К.

Собственно менадион обладает характерным запахом, жгучим вкусом, раздражающе

Дата поступления 25.12.17

действует на верхние дыхательные пути, токсичен. Кристаллизуется в иглах лимонно-желтого цвета с температурой плавления 106–106.5 °С. Мало растворим в воде (0.013%), хорошо растворим в спиртах, маслах, бензоле.

Существуют два природных вещества, обладающих биологической активностью витаминов К — вещество, содержащееся в зеленых листьях растений (К₁), и вещество, содержащееся в микроорганизмах (К₂). В 1939 г. Дам, Каррер и др. выделили из люцерны витамин К₁ в чистом виде, а Дойзи с сотрудниками выделили из гнилой рыбной муки витамин К₂. В этом же году витамин К₁ был одновременно синтезирован Алмквистом, Дойзи и Физером ¹.

Витамин К₁ (2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинон), фитонадион, филлохинон) имеет следующую химическую структуру ²:

Витамин К₂ (2-метил-3-дифарнезил-1,4-нафтохинон), фарнохинон имеет следующую структуру ($n = 2,3,5$) ²:

Ансбахер и Фернгольц ¹ в 1939 г. открыли К-витаминную активность 2-метил-1,4-нафтохинона, получившего название витамина К₃. Соответствующие исследования показали, что многие производные нафтохинона обладают антигеморрагической активностью.

В связи со сложностью синтеза витаминов К₁ и К₂ промышленность выпускает в основном витамин К₃. Наибольшее распространение получила натриевая соль бисульфитного производного 2-метил-1,4-нафтохинона — 2-метил-1,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидро-2-нафталинсульфонат натрия (викасол, менадиона натрия бисульфит, MSB) — бесцветные кристаллы с температурой плавления 121–124 °С, с содержанием менадиона до 51.5%. Находит также широкое применение стабильное комплексное соединение — менадиона никотинамида бисульфит, содержащий около 43% менадиона и 32% никотинамида, а также комплексное соединение менадиона натрия бисульфита с 4,6-диметил-2-гидроксипиримидином — менадиона пиримидинола бисульфит.

Основным промышленным способом синтеза витамина К₃ является окисление 2-ме-

тилнафталинсодержащего сырья соединениями шестивалентного хрома в присутствии минеральных кислот. В частности, единственное в России производство витамина К₃ ООО «Новохром» в городе Новотроицке (Оренбургская область) получает менадион за счет окисления 2-метилнафталина бихроматом натрия в присутствии серной кислоты. По принципиально похожей технологической схеме с использованием соединений шестивалентного хрома работает компания Dinox SA (Уругвай), являющаяся одним из крупнейших производителей витамина К₃. Данная технология, позволяющая получать менадион в одну стадию, осуществляя процесс в водной среде без использования органического растворителя и без использования катализатора, получила широкое применение. Избыток соединений шестивалентного хрома разрушается 6-метил-1,4-нафтохиноном, что позволяет получить менадион высокой чистоты — до 99%. Кроме того, совместное производство витамина К₃ и хромового дубителя делает производство в целом экологически безопасным и экономически эффективным.

Л.Ф. Физер одним из первых получил 2-метил-1,4-нафтохинон с выходом 40–50 % путем стехиометрического окисления 2-метилнафталина оксидом хрома (VI) в серной кислоте ³. Известны также способы окисления 2-метилнафталина бихроматами в присутствии соединений рутения в качестве катализаторов ⁴.

В дальнейшем этот способ был неоднократно модифицирован, в частности, известен способ получения менадиона путем окисления 2-метилнафталина солями шестивалентного хрома в серной кислоте ⁵. Реакцию проводят как в периодическом, так и непрерывном режимах: 2-метилнафталин предварительно растворяют в четыреххлористом углероде, затем смешивают с водным раствором соли хрома. Смесь нагревают до 65–70 °С и выдерживают при постоянном перемешивании 45 мин, после чего добавляют 76%-ную серную кислоту и выдерживают смесь еще 90 мин при той же температуре. Далее раствор менадиона в четыреххлористом углероде декантируют и упаривают в вакууме. Общий выход целевого продукта составляет 57–61% при конверсии исходного сырья 94%. В качестве инертного растворителя могут быть использованы также уксусная кислота, хлороформ, дихлорэтан, бензол и др., в качестве минеральных кислот используют серную или соляную кислоты.

В качестве соединений шестивалентного хрома может быть использован хромсодержащий отработанный электролит с содержанием

шестивалентного хрома 150–500 г/л в пересчете на CrO_3 , который в виде смеси с серной или уксусной кислотой медленно добавляют к предварительно нагретому до 35–40 °С 2-метилнафталину, а затем температуру реакционной массы повышают до 70–90 °С ⁶.

В то же время требования регламента ЕС №1831/2003 обуславливают остаточное содержание хрома в конечных продуктах на уровне 45 мг/кг для менадиона натрия бисульфита и 142 мг/кг для менадиона никотинамида бисульфита. Соблюдение столь жестких требований к конечным потребительским продуктам представляет сложную техническую задачу, а ее решение немыслимо без понимания законов фракционирования хрома на стадиях технологического процесса. Отправной точкой поставленного вопроса, по-видимому, может стать анализ статистических данных содержания хрома в промежуточных и конечных продуктах производства витаминов серии K_3 . В табл. 1 представлены наиболее надежные данные по содержанию хрома соответственно в менадионе, менадионе натрия бисульфите, менадионе никотинамиде бисульфите в относительно стабилизированном технологическом процессе производства с использованием в качестве окислителя соединений шестивалентного хрома в сернокислых растворах.

Таблица 1

Содержание хрома в промышленных образцах

№ режима	Содержание хрома, мг/кг (ppm)		
	менадион	MSB	MNB
1	7192	238	745
2	4303	150	330
3	4728	123	634
4	6588	85	427
5	5748	74	547

Совершенно очевидно, что существенное влияние на конечное содержание хрома в готовых продуктах оказывает его количество в исходном менадионе. В то же время однозначной корреляции в архивных данных не обнаруживается, а остаточное содержание хрома в конечных потребительских продуктах часто превышает заданные пределы.

Многие исследователи стремились решить данную проблему как за счет замены токсичных соединений шестивалентного хрома на другие окислители, так и полностью изменяя путь синтеза менадиона путем принципиально других химических превращений.

Способы получения менадиона можно условно разделить на две группы:

1. Методы, основанные на реакции Дильса-Альдера, с последующим окислением промежуточных продуктов до 2-метил-1,4-нафтохинона ².

2. Методы, основанные на реакции окисления 2-метилнафталина и его производных, содержащих в положении 1 или 4 алкоксильную группу, аминогруппу или группу OH .

В первом случае необходимо реализовать процесс, представленный на схеме ⁷.

Схема. Процесс получения менадиона, основанный на реакции Дильса-Альдера

Ко второй группе относятся методы, в которых в качестве окислителей может применяться пероксид водорода, кислородсодержащие газы, соединения церия, шестивалентного хрома и другие окислители. Некаталитический способ окисления 2-метилнафталина представлен в патенте ⁸, в котором получение менадиона происходит за счет окисления 2-метилнафталина пероксидом водорода в присутствии хлороводорода. При этом наиболее предпочтительно использование 10 молей хлористого водорода на моль исходного 2-метилнафталина. Хлористый водород можно использовать в виде газа, водного раствора или в таком органическом растворителе, как метанол. Необходимое количество пероксида водорода составляет от 2 до 5 молей на моль используемого 2-метилнафталина. Помимо пероксида водорода возможно применение других перекисных соединений, например, гидропероксида мочевины $\text{H}_2\text{NCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, а также тригидропероксида метабората натрия $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Реакция проходит при температуре от 40 до 80 °С в интервале времени от 0.5 до 2 ч.

Другой некаталитический способ получения менадиона ⁹ описывает окисление 2-метилнафталина пероксидом водорода в присутствии уксусной кислоты, концентрация которой находится в диапазоне 5–17 N. Окислитель добавляют в реакционную смесь после нагревания ее до 60–100 °С. Молярное соотношение 2-метилнафталин : пероксид водорода находится в интервале от 1:2 до 1:12. Время реакции составляет от 1 до 3 ч.

Известен также способ получения менадиона ¹⁰, по которому окисление 2-метилнафталина проводят свежеприготовленным пероксидом водорода в ледяной уксусной кислоте в отсутствие какого либо катализатора. Перок-

сид водорода должен быть добавлен в реакционную смесь после нагревания до 60–90 °С. Молярное соотношение 2-метилнафталина как к пероксиду, так и к ледяной уксусной кислоте (17.4 N) составляет 1:20, время реакции — от 4 до 6 ч.

Другой попыткой замены шестивалентного хрома в технологии витамина К₃ был способ¹¹, в котором в качестве окислителя применялся сульфат марганца в серной кислоте, с выходом менадиона 55%.

К каталитическим способам окисления относится способ получения менадиона¹², в котором осуществляется окисление 1-этокси-2-метилнафталина пероксидом водорода в присутствии гексацианоферрата щелочного металла в качестве катализатора окисления и уксусной кислоты. Температура реакции составляла 50–60 °С. Необходимое количество катализатора составляло от 0.1 до 10.0 % в расчете на массу 1-этокси-2-метилнафталина. Выход менадиона с чистотой до 99% составил около 60%.

Использование в качестве катализатора окисления соединений палладия описан в патенте¹³, характеризующемся реакцией между 2-метилнафталином, пероксидом водорода и органической надкислотой в растворителе, содержащем карбоновую кислоту, в присутствии соединения палладия и серной кислоты. Концентрация палладиевого катализатора в общем объеме реакционной массы составляла от 45 до 200 мг/л карбоновой кислоты.

Известно каталитическое окисление 2-метилнафталина персульфатом аммония в присутствии церий (IV) аммоний сульфата и додецилсульфата натрия с образованием смеси 2-метил-1,4-нафтохинона и 2-метил-1,6-нафтохинона с выходом до 73%¹⁴, а также KHSO₅ в присутствии порфиринов железа и марганца¹⁵.

Сообщалось также об окислении 2-метилнафталина *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии Fe- и Mn-содержащих фталоцианинов, закрепленных на поверхности мезопористых (MCM-41) и аморфных силикатов (SiO₂). В данном способе селективность по 2-метил-1,4-нафтохинону не превышала 34% при конверсии 90%¹⁶.

Патент России¹⁷ описывает получение 2-метил-1,4-нафтохинона, включающий введение в реакционную емкость 2-метилнафталина, уксусной кислоты и 1% золотого катализатора на основе сверхсшитого полистирола марки MN270, обработанного прекурсором, нагревание полученной реакционной смеси и добавление по каплям 30%-ного пероксида водорода в течение 40–60 мин в отношении 1:2.5 к уксусной кислоте. В качестве прекурсора используют хлорид трифенилфосфинзола AuClPPh₃, после

введения пероксида водорода реакцию продолжают в течение 2–2.5 ч в интервале температур от 70 до 85 °С при начальной концентрации 2-метилнафталина от 0.02 до 0.035 моль/л.

Высокую каталитическую активность в реакции окисления метилнафталина пероксидом водорода H₂O₂ в среде уксусной кислоты/уксусного ангидрида проявляют комплексы рения, в частности, метилтриоксорений (VII) (CH₃ReO₃, МТО)^{18,19}. Селективность по менадиону достигает 60% при конверсии 2-метилнафталина 65%. Недостатками данного процесса являются использование концентрированного (85%), пероксида водорода, который является взрывоопасным реагентом, и гомогенного рениевого катализатора и, соответственно, трудности, связанные с его отделением и регенерацией.

Известно окисление 2-метилнафталина пероксидом водорода в уксусной кислоте с использованием) в качестве гомогенного катализатора солей железа (Fe(ClO₄)₃, (CH₃COO)₃Fe²⁰. Селективность данного процесса не превышает 36% при конверсии субстрата 85–90 %.

В работе²¹ исследовано окисление функционализированных фенолов и нафтолов в хиноны пероксидами в присутствии гетерогенных титан- и железосодержащих катализаторов. Известно также окисление 2-метилнафталина пероксидом водорода в присутствии титан- и железосодержащих молекулярных сит (TS-1, Ti-Beta, Ti-NCL-1, Fe-Beta, Ti-MCM-41)^{22, 23}. Максимальная селективность (54%) при конверсии 22% была получена при использовании цеолита Fe-Beta.

Большой интерес для получения менадиона представляют гетерополиокислоты и их соли. В частности, патент России²⁴, описывает способ, заключающийся в каталитическом окислении 2-метил-1-нафтола или его смеси с 2,4-диметил-1-нафтолом в двухфазной системе, в которой окисляемое вещество вводят в реакцию в растворе не смешивающегося с водой органического растворителя, предпочтительно трихлорэтилена, в присутствии катализатора, представляющего собой водный раствор молибдованадофосфорной гетерополиокислоты или ее кислой соли (ГПК-*n*), содержащий 10–20 об. % уксусной кислоты, причем реакцию окисления проводят при интенсивном перемешивании фаз при температуре 40–70 °С, а общий состав катализатора отвечает формуле H_aP_xMo_yV_nO_b, где x=1–3; y=8–16; b=40–89; a=2b–6y–5(x+n); n – число атомов ванадия. Концентрация катализатора составляет 0.2–0.3 М. В процессе реакции используют мольное отношение ГПК-*n* к 2-метилнафталину, не превышающее 2.5. Для регенерации ка-

тализатора используют 0.05–0.1 мл HNO_3 на 25 мл ГПК-*n*. Выход 2-метил-1,4-нафтохинона достигает 85%.

Перспективным с точки зрения доступности используемого сырья и экологических аспектов является способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона²⁵, заключающийся в окислении 2-метил-1-нафтола кислородом или кислородсодержащим газом в среде малополярного или неполярного органического растворителя или в расплаве 2-метил-1-нафтола при интенсивном перемешивании, давлении не ниже 1 атм и температуре не ниже 20 °С. В качестве органического растворителя используют неполярные и малополярные ароматические и неароматические углеводороды и хлорсодержащие углеводороды, или их любые смеси, преимущественно толуол, четыреххлористый углерод, циклогексан. Ограничения по концентрации 2-метил-1-нафтола для заявляемого процесса нет.

Несмотря на большое разнообразие представленных выше возможных методов получения менадиона, все они имеют ряд критичес-

ких недостатков, не позволяющих осуществить их промышленную реализацию. В частности, применение катализаторов и их выделение из технологических сред значительно удорожает производство, использование реакции Дильса-Альдера или заменителей шестивалентного хрома приводит к появлению изомера менадиона, который необходимо удалить.

Таким образом, в связи с отсутствием экономически более эффективной замены хромовой технологии производства менадиона необходимы целенаправленные исследования, которые позволят однозначно выявить причины превышения содержания хрома в конечных продуктах и обосновать режимы технологического процесса, призванного обеспечить требуемое содержание остаточного хрома в конечных потребительских продуктах производства витаминов серии К₃.

Вполне вероятно, что представленный в статье материал заинтересует специалистов, работающих в рамках обозначенного направления, и тем самым ускорит разрешение вопросов за счет возможного обмена информацией.

Литература

1. Шнайдман Л.О. Производство витаминов.— М.: Пищевая промышленность, 1973.— 443 с.
2. Березовский В.М. Химия витаминов.— М.: Пищевая промышленность, 1973.— 632 с.
3. Fieser L.F. Convenient procedures for the preparation of antihemorrhagic compounds // J. Biol. Chem.— 1940.— №133.— Pp.391-396.
4. Chocron S., Michman M. Oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1,4-naphthoquinone with ammonium dichromate catalysed by RuCl_3 // Appl. Catal.— 1990.— V.62, №1.— Pp.119-123.
5. Pat. №3751437 US. Batch and continuous process for preparing menadione / Huba F. // United States patent and trademark office.— 07.08.1973.
6. Патент №2365576 РФ. Способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона / Петров Л.А., Еремин Д.В., Шишмаков А.Б., Меньшиков С.Ю., Солошенко А.А. // Б. И.— 2009.— №18.
7. Pat. №5770774 US. Method for preparing 2-methyl-1,4-naphthoquinone (vitamin K₃) / Joo Young J., Kim Jin-Eok, Won Jeong-Im, Hwang Kum-Ui // United States patent and trademark office.— 23.06.1998.
8. Pat. №3953482 US. Process for producing quinones / Sugano Junichiro, Kuriyama Yasuhisa, Ishiuchi Yukio, Minamikawa Yoshitugu // United States patent and trademark office.— 27.04.1976.
9. Pat. №20020188141 US. Process for preparation of 2-methyl-1,4-naphthoquinone / Sankarasubbier Narayanan, Murthy Katravulapalli V.V.S.B.S., Reddy Kongara Madhusudan, Nandhikonda Premchendar // United States patent and trademark office.— 12.12.2002.
10. Pat. №20130324747 US. Process for industrial production of 2-methyl-1,4-naphthoquinone / Yalcin

References

1. Shnaydman L.O. *Proizvodstvo vitaminov* [Production of vitamins]. Moscow, Pishchevaya promyshlennost' Publ., 1973, 443 p.
2. Beresovskiy V.M. *Khimiya vitaminov* [Chemistry of vitamins]. Moscow, Pishchevaya promyshlennost' Publ., 1973, 632 p.
3. Fieser L.F. [Convenient procedures for the preparation of antihemorrhagic compounds]. *J. Biol. Chem.*, 1940, no.133, pp.391-396.
4. Chocron S., Michman M. [Oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1,4-naphthoquinone with ammonium dichromate catalysed by RuCl_3]. *Appl. Catal.*, 1990, vol.62, no.1, pp.119-123.
5. Huba F. [Batch and continuous process for preparing menadione]. Patent USA, no.3751437, 1973.
6. Petrov L.A., Yeremin D.V., Shishmakov A.B., Men'shikov S.Yu., Soloshenko A.A. *Sposob polucheniya 2-metil-1,4-naftokhinona* [Method of 2-methyl-1,4-naphthoquinone obtaining]. Patent RF, no.2365576, 2009.
7. Joo Young J., Kim Jin-Eok, Won Jeong-Im, Hwang Kum-Ui. [Method for preparing 2-methyl-1,4-naphthoquinone (vitamin K₃)]. Patent USA, no.5770774, 1998.
8. Sugano Junichiro, Kuriyama Yasuhisa, Ishiuchi Yukio, Minamikawa Yoshitugu. [Process for producing quinones]. Patent USA, no.3953482, 1976.
9. Sankarasubbier Narayanan, Murthy Katravulapalli V.V.S.B.S., Reddy Kongara Madhusudan, Nandhikonda Premchendar. US. [Process for preparation of 2-methyl-1,4-naphthoquinone]. Patent USA, no.20020188141, 2002.
10. Yalcin Seher, Candemir Mustafa, Korlu Zekai, Bekir Nevin, Ozkaraarslan Murat, Kaydi Izzet. [Process for industrial production of 2-methyl-1,4-naphthoquinone]. Patent USA, no.20130324747, 2013.

- Seher, Candemir Mustafa, Korlu Zekai, Bekir Nevin, Ozkaraarslan Murat, Kaydi Izzet // United States patent and trademark office.— 05.12.2013.
11. Persiasamy M., Bhatt M.V. Facile oxidation of aromatic rings by $Mn_2(SO_4)_3$ // *Tetrahedron Letters*.— 1978.— №46.— Pp.4561-4562.
 12. Pat. №4906411 US. Process for producing 2-methyl-1,4-naphthoquinone / Shinnaka Atsushi, Narabu Yukio // United States patent and trademark office.— 6.03.1990.
 13. Pat. №5637741 US. Process for producing 2-methyl-1,4-naphthoquinone / Matsumoto Yoichi, Nakao Kozo // United States patent and trademark office.— 10.06.1997.
 14. Skarzewski J. Cerium catalyzed persulfate oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons to quinones // *Tetrahedron*.— 1984.— V.40, №23.— Pp.4997-5000.
 15. Song R., Sorokin A., Bernadou J., Meunier B. Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of 2-methylnaphthalene to vitamin K₃ and 6-methyl-1,4-naphtholquinone by potassium monopersulfate in aqueous solution // *J. Org. Chem.*— 1997.— V.62, №3.— Pp.673-678.
 16. Sorokin A., Tuel A. Metallophthalocyanine functionalized silicas: catalysts for the selective oxidation of aromatic compounds // *Catal. Today*.— 2000.— V.57, №1-2.— Pp.45-59.
 17. Патент №2614153 РФ. Способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона / Шиманская Е.И., Сульман Э.М., Долуда В.Ю., Сульман М.Г. // Б. И.— 2017.— №9.
 18. Adam W., Herrmann W.A., Lin W., Saha-Moller Ch.R., Fischer R.W., Correia J.D.G. Homogeneous catalytic oxidation of arenes and a new synthesis of vitamin K₃ // *Angew. Chem. Int. Ed.*— 1994.— V.33, №23-24.— P.2475-2477.
 19. Herrmann W.A., Haider J.J., Fischer R.W. Rhenium-Catalyzed Oxidation of Arenes — an Improved Synthesis of Vitamin K₃ // *J. Mol. Catal. A: Chem.*— 1999.— №138.— Pp.115-121.
 20. Kowalski J., Ploszynska J., Sobkowiak A. Iron (III)-induced activation of hydrogen peroxide for oxidation of 2-methylnaphthalene in glacial acetic acid // *Catal. Commun.*— 2003.— №4.— P.603-608.
 21. Заломаева О.В. Исследование окисления функционализированных фенолов и нафтолов в хиноны пероксидами в присутствии гетерогенных титан- и железосодержащих катализаторов: Дисс. ... канд. хим. н.— Новосибирск, 2007.— 122 с.
 22. Anunziata O.S., Pierella L.B., Beltramone A.R. Synthesis of menadione over selective oxidation zeolites // *J. Mol. Catal. A: Chem.*— 1999.— V.149.— Pp.255-261.
 23. Anunziata O.S., Beltramone A.R., Cussa J. Studies of Vitamin K₃ synthesis over Ti-containing mesoporous material // *Appl. Catal. A: General*.— 2004.— V.270.— P.77-85.
 24. Патент №2162837 РФ. Способ получения 2-метил-1,4 нафтохинона и катализатор для его осуществления / Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф // 10.02.2001.
 25. Патент №2278106 РФ. Способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона / Холдеева О.А., Росси Микеле // Б. И.— 2006.— №17.
 11. Persiasamy M., Bhatt M.V. [Facile oxidation of aromatic rings by $Mn_2(SO_4)_3$]. *Tetrahedron Letters*, 1978, no.46, pp.4561-4562.
 12. Shinnaka Atsushi, Narabu Yukio. [Process for producing 2-methyl-1,4-naphthoquinone]. Patent USA, no.4906411, 1990.
 13. Matsumoto Yoichi, Nakao Kozo [Process for producing 2-methyl-1,4-naphthoquinone]. Patent USA, no.5637741, 1997.
 14. Skarzewski J. [Cerium catalyzed persulfate oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons to quinones]. *Tetrahedron*, 1984, vol.40, no.23, pp.4997-5000.
 15. Song R., Sorokin A., Bernadou J., Meunier B. [Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of 2-methylnaphthalene to vitamin K₃ and 6-methyl-1,4-naphtholquinone by potassium monopersulfate in aqueous solution]. *J. Org. Chem.*, 1997, vol.62, no.3, pp.673-678.
 16. Sorokin A., Tuel A. [Metallophthalocyanine functionalized silicas: catalysts for the selective oxidation of aromatic compounds]. *Catal. Today*. 2000, vol.57, no.1-2, pp.45-59.
 17. Shimanskaya Ye.I., Sul'man E.M., Doluda V.YU., Sul'man M.G. Sposob polucheniya 2-metil-1,4-naftokhinona [Method for the preparation of 2-methyl-1,4-naphthoquinone]. Patent RF, no.2614153, 2017.
 18. Adam W., Herrmann W.A., Lin W., Saha-Moller Ch.R., Fischer R.W., Correia J.D.G. [Homogeneous catalytic oxidation of arenes and a new synthesis of vitamin K₃]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, vol.33, no.23-24, pp.2475-2477.
 19. Herrmann W.A., Haider J.J., Fischer R.W. [Rhenium-Catalyzed Oxidation of Arenes — an Improved Synthesis of Vitamin K₃]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, no.138, pp.115-121.
 20. Kowalski J., Ploszynska J., Sobkowiak A. [Iron (III)-induced activation of hydrogen peroxide for oxidation of 2-methylnaphthalene in glacial acetic acid]. *Catal. Commun.*, 2003, no.4, pp.603-608.
 21. Zalomayeva O.V. *Issledovaniye okisleniya funktsionalizirovannykh fenolov i naftolov v khinony peroksidami v prisutstvii geterogennykh titan- i zhelezosoderzhashchikh katalizatorov: Diss. ... kand. khim. n.* [Study of the oxidation of functionalized phenols and naphthols to quinones by peroxides in the presence of heterogeneous titanium and iron-containing catalysts: PhD. chem. sci. diss.]. Novosibirsk, 2007, 122 p.
 22. Anunziata O.S., Pierella L.B., Beltramone A.R. [Synthesis of menadione over selective oxidation zeolites]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, vol.149, pp.255-261.
 23. Anunziata O.S., Beltramone A.R., Cussa J. [Studies of Vitamin K₃ synthesis over Ti-containing mesoporous material]. *Appl. Catal. A: General*, 2004, vol.270, pp.77-85.
 24. Matveev K.I., Zhizhina Ye.G., Odyakov V.F. *Sposob polucheniya 2-metil-1,4 naftokhinona i katalizator dlya yego osushchestvleniya* [Method for the preparation of 2-methyl-1,4 naphthoquinone and a catalyst for its implementation]. Patent RF, no.2162837, 2001.
 25. Kholdeyeva O.A., Rossi Mikele. *Sposob polucheniya 2-metil-1,4-naftokhinona* [Method for the preparation of 2-methyl-1,4-naphthoquinone]. Patent RF, no.2278106, 2006.