

Petar Kujučev

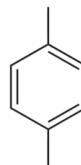
Sinteza p-ksilena iz 2,5-dimetilfurana i akrilne kiseline pomoću Luisovih kiselina

Ispitivan uticaj katalizatora sa različitim apsolutnim tvrdoćama katjona na efikasnost dobijanja p-ksilena od 2,5-dimetilfurana i akrilne kiseline. Postavljene su reakcije kod kojih je praćena promena prinosa p-ksilena i konverzije 2,5-dimetilfurana kroz vreme. Kod reakcije sa $BF_3 \times Et_2O$ kao katalizatorom ispitivan je i uticaj temperature i količine katalizatora na konverziju 2,5-dimetilfurana. Zapaženo je da je konverzija intermedijera u p-ksilen značajno sporijeg koraka od konverzije 2,5-dimetilfurana u intermedijere. Reakcije sa kristalohidratima nitrata (Al^{3+} , Mg^{2+} , Gd^{3+} , La^{3+}) i anhidrovanim nitratima (K^+ , Na^+) su imale zanemarljivo mali prinos p-ksilena, zbog čega nije bilo moguće utvrditi da li postoji uticaj apsolutne tvrdoće katjona na prinos. Reakcije sa $MgCl_2 \times 6H_2O$ i poznatim Luisovim kiselinama $AlCl_3$ i $BF_3 \times Et_2O$ su imale značajno veći prinos, ali apsolutna tvrdoća katjona i prinosi ovih reakcija nisu uporedivi, jer se katalizatori međusobno razlikuju po anjonima i hidratisanosti. Kvantitativno je analizirana samo reakcija sa $BF_3 \times Et_2O$. Prinos te reakcije iznosi 2%, ali pretpostavlja se da bi prinos bio veći da je upotrebljeno više katalizatora i da je reakcija trajala duže.

Uvod

Tereftalna kiselina je važna industrijska supstanca koja se koristi za dobijanje polietilen tereftalata (PET). PET je polimer od koga se prave predmeti sa kojima se susrećemo u svakodnevnom životu, kao što su plastične flaše, pakovanja

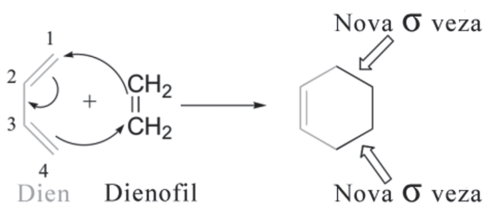
za hranu/kozmetiku, odeća (od sintetičkih vlakana), itd. Usled sve veće potražnje za PET-om, povećana je proizvodnja tereftalne kiseline iz p-ksilena (slika 1) naftnog porekla. Međutim, zalihe nafte se neprestano smanjuju zbog čega se mora razmišljati o alternativnim načinima dobijanja p-ksilena (Ni *et al.* 2017).



Slika 1. p-ksilen

Figure 1. p-xylene

U industriji se p-ksilen može sintetisati Diels-Alder-ovom reakcijom cikloadicije iz etena poreklom od bioetanola, i određenih diena (slika 2), često uz korišćenje zeolita kao katalizatora (Lyons *et al.* 2012). Takve reakcije se obično vrše pri visokim temperaturama i visokim pritiscima (preko 6 MPa), i mogu trajati preko 24 h (Cho *et al.* 2017), što često nije isplativo, jer zahteva veliki utrošak energije.



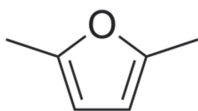
Slika 2. Diels-Alderova reakcija

Figure 2. Diels-Alder reaction

Petar Kujučev (2001), Beograd, Pariske komune 6, učenik 2. razreda Devete gimnazije „Mihailo Petrović Alas”

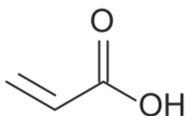
MENTOR: Pavle Kravljanac, student Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Nedavno je objavljeno istraživanje u kome je pri sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku sintetisan *p*-ksilen od 2,5-dimetilfurana (dien, slika 3) i akrilne kiseline (dienofil, slika 4). U tom istraživanju (Ni *et al.* 2017) je ispitivan uticaj različitih kombinacija jonskih tečnosti i katalizatora na efikasnost dobijanja *p*-ksilena od pomenutih reaktanata. Najbolje rezultate je dalo korišćenje jonske tečnosti 1-etil-3-metilimidazolium bis(trifluorometilsulfonil)imid kao medijuma i Sc(OTf)₃ kao katalizatora.



Slika 3. 2,5-dimetilfuran

Figure 3. 2,5-dimethylfuran



Slika 4. Akrilna kiselina

Figure 4. Acrylic acid

Za uspešnost ove reakcije poželjno da katalizator bude jaka Luisova kiselina, koja bi privukla elektron sa karbonilne grupe na akrilnoj kiselini (početak reakcije), dok je za jonsku tečnost poželjno da ostvaruje što više vodoničnih veza sa dienofilom (Earle *et al.* 1999; Ni *et al.* 2017). Takođe, zapažen je značaj fosforne kiseline u dehidraciji intermedijera, i pretpostavlja se da je voda iz 85% rastvora te kiseline dodatno doprinela stabilnosti prelaznog oblika akrilne kiseline, što se pozitivno odrazilo na prinos *p*-ksilena (Ni *et al.* 2017). Ovu pretpostavku opravdava više radova u kojima je ispitivan koristan efekat vode kao medijuma za Diels-Alder-ovu reakciju, usled formiranja već pomenutih vodoničnih veza (Fringuelli *et al.* 2001; Otto i Engberts 2000). Međutim, u samom radu nije uočeno da je sa porastom apsolutne tvrdoće katjona korišćenih Luisovih kiselina rastao i prinos Diels-Alder-ove reakcije (*p*-ksilen

i 2,5-dimetilbenzojeva kiselina), jer je kiseonik iz karbonilne grupe na akrilnoj kiselini tvrda Luisova baza (Ni *et al.* 2017; Pearson 1988).

Tabela 1. Apsolutna tvrdoća katjona triflata i prinos Diels-Alder-ove reakcije

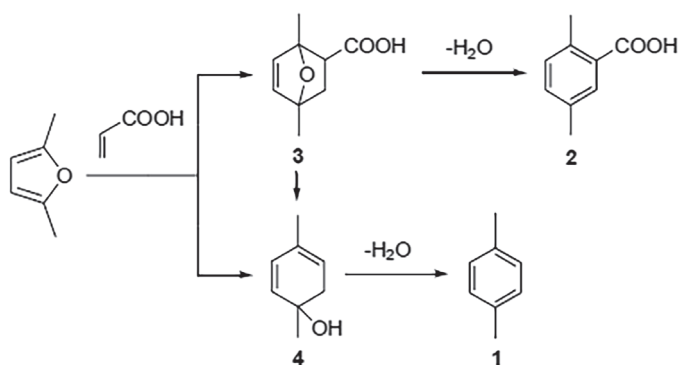
Katalizator	Katjon	Apsolutna tvrdoća (eV)	Prinos (mol%)
Sc(OTf) ₃	Sc ³⁺	24.36	48
Y(OTf) ₃	Y ³⁺	20.6	47
Yb(OTf) ₃	Yb ³⁺	15.39	46
Cu(OTf) ₂	Cu ²⁺	8.27	45

Pomenuto istraživanje (Ni *et al.* 2017) je obuhvatilo izvestan broj jonskih tečnosti kao medijuma i katalizatora. Novim istraživanjima je potrebno ispitati uticaj drugih medijuma i katalizatora u sintezi *p*-ksilena, kao i da li korišćenje tvrdih Luisovih kiselina kao katalizatora daje bolji prinos.

Cilj ovog istraživanja je ispitivanje uticaja katalizatora različite apsolutne tvrdoće i vode kao medijuma na efikasnost dobijanja *p*-ksilena od 2,5-dimetilfurana i akrilne kiseline. Efikasnost dobijanja *p*-ksilena se odnosi na prinos, temperaturu i vreme trajanja reakcije. Poželjno je da prinos bude što veći, temperatura što bliža sobnoj, a vreme trajanja reakcije što manje.

Materijal i metode

Priprema reakcione smeše. U vijalicu od 8 mL je sipano 13.8 mmol akrilne kiseline (946 μL, 6.9 equiv), 2 mmol 2,5-dimetilfurana (216 μL, 1 equiv) i 0.1 mmol katalizatora (0.05 equiv) (Ni *et al.* 2017). Sve smeše su mešane na magnetnoj mešalici pri temperaturi od 60°C, izuzev smeše PK23 koja je zagrevana na 40°C. U smeše PK4, PK6, PK9, PK16, PK20 i PK22 su dodati određeni kokatalizatori (H₂O, 85% rastvor H₃PO₄, molekulska sita). U tabeli 2 navedeni su katalizatori redosledom kojim su korišćeni. Za prečišćavanje uzoraka reakcione smeše pravljene su male kolone (staklena Pasterova pipeta sa vatom pri dnu, ispunjena slojevima silika-gela i anhidrovanog Na₂SO₄, visina oko 1.5 cm). Po 50 μL smeše je preneto na kolone za prečišćavanje. Kolone su ispirane ciklopentanom, koji je prikupljan u vijalicama za GC/MS.



Slika 5. Proizvodi reakcije 2,5-dimetilfurana i akrilne kiseline u jonskoj tečnosti sa katalizatorom (Ni *et al.* 2017)

Figure 5. The products of the reaction between 2,5-dimethylfuran and acrylic acid in ionic liquid with catalyst (Ni *et al.* 2017)

Tabela 2. Imena reakcionih smeša i upotrebjene količine katalizatora

Reakc. smeša	Katalizator	Odnos masa/zapremina
Blank	Bez katalizatora	–
PK1	Gd(NO ₃) ₃ ×6H ₂ O	45.2 mg
PK2	Mg(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O	25.7 mg
PK3	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	37.8 mg
PK4	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O ^[c]	37.9 mg
PK5	La(NO ₃) ₃ ×6H ₂ O	43.2 mg
PK6	La(NO ₃) ₃ ×6H ₂ O ^[c]	43.3 mg
PK7	Molekulska sita	102.3 mg
PK8	NaNO ₃	8.3 mg
PK9	NaNO ₃ ^[a]	8.6 mg
PK10	KNO ₃	10.2 mg
PK11	KClO ₄	13.9 mg
PK12	34% HCl	9.2 μL
PK13	LiCl	4.1 mg
PK14	MgCl ₂ ×6H ₂ O	20.6 mg
PK15	AlCl ₃	13.2 mg
PK16	AlCl ₃ ^[b]	12.8 mg
PK17; PK18	BF ₃ ×Et ₂ O	12.5 μL
PK19	AlCl ₃	13.5 mg
PK20	AlCl ₃ ^[b]	13.1 mg
PK21	BF ₃ ×Et ₂ O	12.5 μL
PK22	BF ₃ ×Et ₂ O ^[b]	12.5 μL
PK23	BF ₃ ×Et ₂ O ^[d]	12.5 μL
PKA-1	BF ₃ ×Et ₂ O	2.50 μL
PKA-2	BF ₃ ×Et ₂ O	4.95 μL
PKA-3	BF ₃ ×Et ₂ O	7.45 μL

PKA-4	BF ₃ ×Et ₂ O	9.90 μL
PKB-1	BF ₃ ×Et ₂ O	7.45 μL
PKB-2		
PKB-3		
PKB-4		
PKC-1	BF ₃ ×Et ₂ O	7.45 μL
PKC-2		
PKC-3		
PKC-4		
PKD-1	BF ₃ ×Et ₂ O	7.45 μL
PKD-2		
PKD-3		
PKD-4		

[a] Dodatak 100 μL H₂O; [b] Dodatak 68 μL 85% H₃PO₄; [c] Dodatak 100 mg molekulskih sita; [d] Reakcija se odvijala na 40°C.

Analiza uzoraka smeša na GC/MS. Analiza komponenti smeša je vršena na Agilent Technologies 7890A gasnom hromatografu sa Agilent Technologies 240 Ion Trap masenim spektrometrom (EI jonizacija, sa energijom elektrona od 70 eV, u opsegu 40-1000 m/z). Korišćena je VF5MS kolona (30 m × 250 μm × 0.25 μm) i helijum kao noseći gas pri protoku od 1 mL/min. Početna temperatura pećnice je bila 50°C, prvih 10 minuta temperatura se povećavala brzinom od 3°C/min, zatim se povećavala brzinom od 10°C/min do 300°C i na toj temperaturi je zadržana 15 min.

Priprema smeša za kvantitativnu analizu na GC/MS: Napravljen je rastvor 1,3,5-trimetrokisbenzena (TMB) u dihlormetanu (1.99 mg/L). Reakciona smeša je rastvorena u dihlormetanu u normalnom sudu od 5 mL. 800 μL rastvorene reakcione smeše i 250 μL rastvora TMB (1.99 mg/L) je pomešano i potom preneto na

kolonu za prečišćavanje. Kolona je ispirana dihlormetanom, koji je prikupljan u normalnom sudu od 5 mL. Tako dobijeni rastvor je sipan u vijalicu za GC/MS.

Rezultati i diskusija

Kvalitativne GC/MS analize

BLANK (10 h). Potvrđeno je da reaktanti bez katalizatora međusobno ne reaguju (Ni *et al.* 2017).

PK1 – PK13. *p*-ksilen je u svim slučajevima nastao u zanemarljivim količinama.

PK14 (3.5 h). $MgCl_2 \times 6H_2O$ – *p*-ksilen je nastao u maloj količini. Odnos površina 2,5-dimetilfurana i *p*-ksilena na hromatogramu je približan odnosu kod smeše PK19-2 ($AlCl_3$, 4.5 h).

PK15 (10 h). $AlCl_3$ – Nastao je *p*-ksilen, ali i intermedijeri (2,5-dimetilbenzojeva kiselina) (slika 6).

PK16 (12.5 h). $AlCl_3 + 85\% H_3PO_4$ – 2,5-dimetilfuran je skoro u potpunosti izreagovao, i nastalo je naizgled dosta *p*-ksilena. Ovo je donekle i očekivano, jer i sama 85% H_3PO_4 katališe ovu Diels-Alder-ovu reakciju, pored toga što kao dehidrataciono sredstvo pretvara intermedijere u *p*-ksilen (Ni *et al.* 2017).

PK17 (40 min), PK18 (18 h). $BF_3 \times Et_2O$ – Već posle 40 minuta od početka reakcije nastalo je malo *p*-ksilena, a nakon 18 h 2,5-dimetilfuran je potpuno izreagovao i nastalo je znatno više *p*-ksilena. Zaključeno je da se reakcija brže odvija sa $BF_3 \times Et_2O$ nego uz $AlCl_3$.

PK19, PK20, PK21, PK22 (2.5 h, 4.5 h, 7 h, 13.5 h). U ovom delu eksperimenta je praćena konverzija 2,5-dimetilfurana kroz vreme u smešama sa $AlCl_3$, $AlCl_3 + 85\% H_3PO_4$, $BF_3 \times Et_2O$ i $BF_3 \times Et_2O + 85\% H_3PO_4$. Uzorci smeša su uzimani u intervalima od 2.5 h, 4.5 h, 7 h i 13.5 h od početka reakcija (slike 7, 8 i 9).

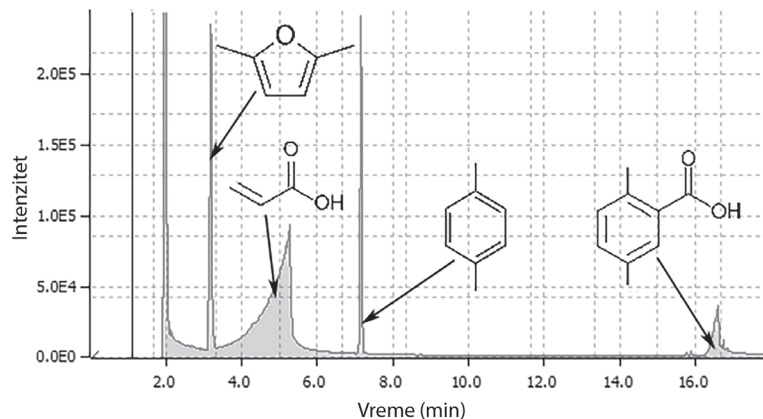
Na osnovu prethodnih hromatograma uočene su sledeće stvari. Ukoliko se pođe od pretpostavke da 2,5-dimetilfuran i *p*-ksilen imaju sličan odziv signala na GC/MS, na slici 8 se jasno može videti kako je brzina konverzije 2,5-dimetilfurana značajno veća od brzine nastajanja *p*-ksilena. Ovakva situacija se može javiti u sledeća dva slučaja:

1. 2,5-dimetilfuran biva konvertovan i u neke nusproizvode;
2. Konverzija 2,5-dimetilfurana u intermedijere je brža od konverzije tih intermedijera u *p*-ksilen.

Problem je u tome što se samo na osnovu slika 7 i 8 ne može potvrditi postojanje drugog slučaja, jer su i intermedijeri i nusproizvodi odsutni sa hromatograma, najverovatnije usled zadržavanja na koloni za prečišćavanje. Međutim, na slici 9 se može videti kako se količina *p*-ksilena povećava a da naizgled nijedna supstanca ne biva utrošena, što bi se upravo moglo objasniti postojanjem drugog slučaja.

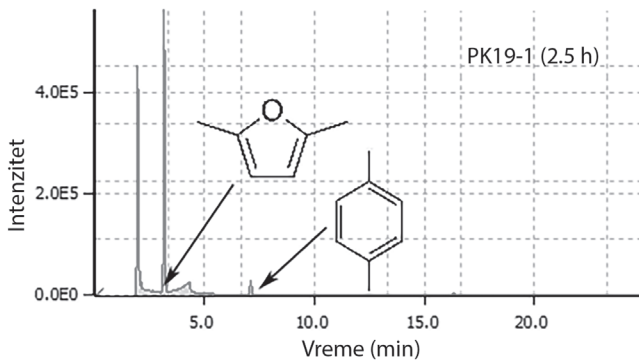
Dodatak 85% rastvora H_3PO_4 pospešuje konverziju intermedijera u *p*-ksilen i u smeši sa $AlCl_3$ i sa $BF_3 \times Et_2O$.

PK23 (3h, 4h). $BF_3 \times Et_2O$ (na 40°C) – Konverzija intermedijera je značajno usporena, što je logično jer je za dekarboksilaciju npr. 2,5-di-



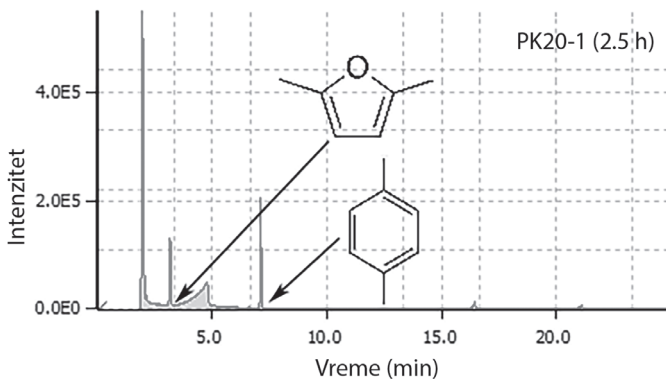
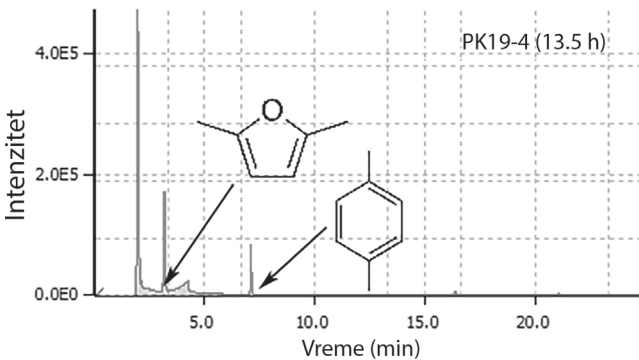
Slika 6. Gasni hromatogram uzorka smeše $AlCl_3$ rastvorenog u pentanu

Figure 6. The gas chromatogram of $AlCl_3$ mixture dissolved in pentane



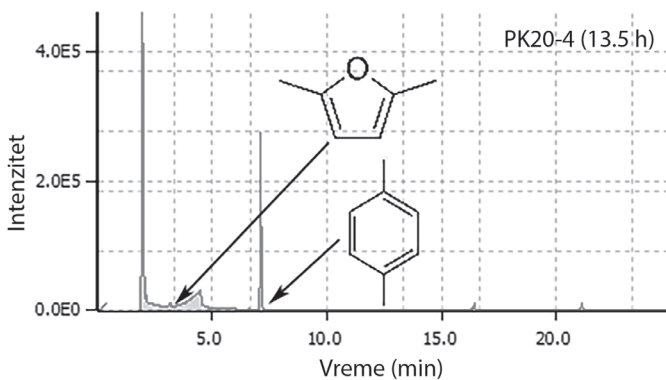
Slika 7. Gasni hromatogrami uzoraka smeše PK19 (AlCl_3) rastvorenih u ciklopentanu

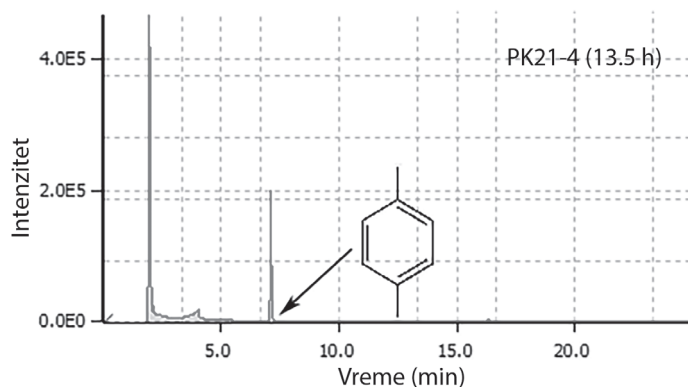
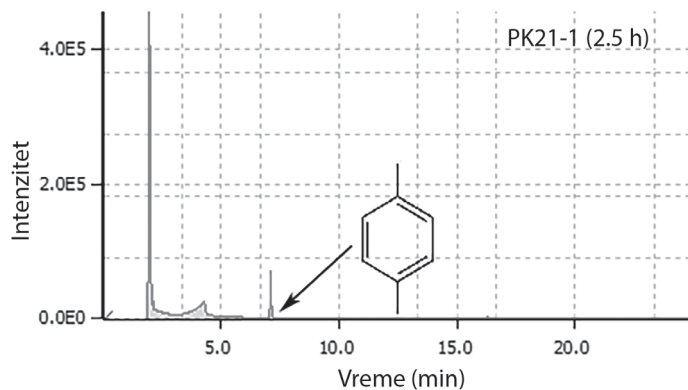
Figure 7. The gas chromatograms of PK19 mixture (AlCl_3) dissolved in cyclopentane



Slika 8. Gasni hromatogrami uzoraka smeše PK20 ($\text{AlCl}_3 + 85\% \text{H}_3\text{PO}_4$) rastvorenih u ciklopentanu

Figure 8. The gas chromatograms of PK20 mixture ($\text{AlCl}_3 + 85\% \text{H}_3\text{PO}_4$) dissolved in cyclopentane





Slika 9. Gasni hromatogrami uzoraka smeše PK21 ($\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$) rastvorenih u ciklopentanu

Figure 9. The gas chromatograms of PK21 mixture ($\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$) dissolved in cyclopentane

metilbenzojeve kiseline do *p*-ksilena poželjna što viša temperatura.

PKA (1h, 2.5h). Svrha ovog dela eksperimenta je bila odabir količine katalizatora za reakcionu smešu koja će biti kvantitativno analizirana. Odlučeno je da se koristi 0.03 equiv $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ (7.45 μL), jer je to najmanja količina katalizatora koja je potpuno konvertovala 2,5-dimetilfuran za 2.5 h.

Kvantitativna GC/MS analiza

Kao interni standard je korišćen 1,3,5-trimetoksibenzen (TMB). Postavljane su po četiri identične reakcije u grupi (PKB, PKC) čije smeše su obrađene na isti način, kako bi se ispitala reproducibilnost reakcije i procesa prečišćavanja.

PKD smeše (3h). Sve 4 smeše iz PKD grupe su pripremljene na isti način, sipajući po 0.03 equiv $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ (7.45 μL) u svaku. Nakon 3 sata od početaka reakcija, smeše su prečišćene po

proceduri za prečišćavanje PKC smeša, i potom su ti rastvori analizirani na GC/MS.

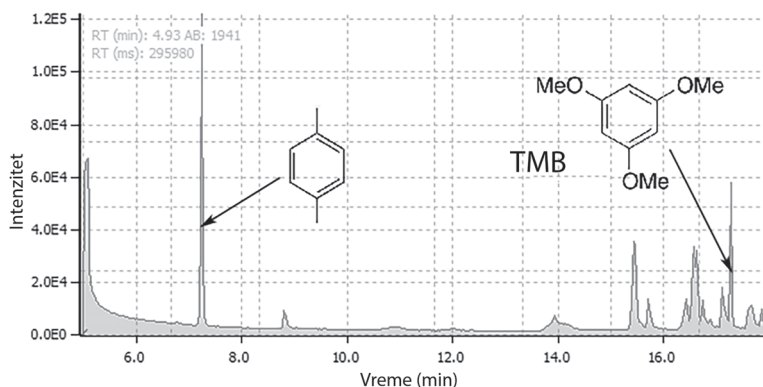
Korišćenje dihlormetana kao rastvarača je omogućilo da se na hromatogramu (slika 10) vide *p*-ksilen, TMB, ali i neki od intermedijera i nusproizvoda koji su bili zadržavani na koloni dok je ciklopentan korišćen kao rastvarač.

Za svaku od 4 PKD smeše je izračunat odnos površina *p*-ksilena i TMB na hromatogramu, a zatim je izračunata i srednja vrednost tog odnosa.

Izračunato je da je nastalo oko 0.04 mmol *p*-ksilena, što predstavlja prinos od 2%. Pretpostavlja se da je mogao da se dobije i značajno veći prinos, da je upotrebjeno 0.05 equiv ili više $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ umesto 0.03 equiv i da je reakcija ostavljena da traje duže.

Zaključak

U ovom radu je ispitivana upotreba različitih potencijalnih katalizatora u reakciji sinteze *p*-ksilena od 2,5-dimetilfurana i akrilne kiseline



Slika 10. Gasni hromatogram smeše PKD3 ($\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$) rastvorene u dihlorometanu

Figure 10. The gas chromatogram of PKD3 mixture ($\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$) dissolved in dichloromethane

pri temperaturi od 60°C . Utvrđeno je da reakcije sa kristalohidratima nitrata (Al^{3+} , Mg^{2+} , Gd^{3+} , La^{3+}) i anhidrovanim nitratima (K^+ , Na^+) imaju zanemarljivo mali prinos *p*-ksilena. U ovom slučaju nije bilo moguće utvrditi da li postoji uticaj apsolutne tvrdoće katjona na prinos, upravo zbog jako malih prinosa reakcija svih korišćenih nitrata. Reakcije sa poznatim Luisovim kiselinama AlCl_3 i $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ su naizgled imale veliki prinos *p*-ksilena nakon 13.5 h od početka reakcije. Reakcija sa $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ je nakon 3.5 h imala sličan prinos kao reakcija sa AlCl_3 nakon 4.5 h, pa se može pretpostaviti da bi i ona nakon 13.5 h imala veliki prinos. Međutim, apsolutna tvrdoća katjona i prinosi ovih reakcija nisu uporedivi, jer se katalizatori međusobno razlikuju po anjonima i hidratisanosti. Dodatak 85% rastvora H_3PO_4 u smeše sa AlCl_3 i $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ je dodatno poboljšao prinos, zato što 85% rastvor H_3PO_4 može samostalno da katališe reakciju, i zato što pospešuje konverziju intermedijera u *p*-ksilen. Zapaženo je da je konverzija intermedijera u *p*-ksilen značajno sporiji korak od konverzije 2,5-dimetilfurana u intermedijere, i da taj korak biva još više usporen pri nižim temperaturama (40°C). Takođe, i manja količina katalizatora dosta usporava taj korak. Nakon 3h reakcije na temperaturi od 60°C u reakcionoj smeši sa 0.03 equiv $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$, prinos *p*-ksilena je iznosio 2%. Pretpostavlja se da bi prinos bio veći da je upotrebljeno 0.05 ili više equiv $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ i da je reakcija trajala duže. U nekom narednom istraživanju bi se mogla izvršiti optimizacija uslova za reakcije sa $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$, AlCl_3 i $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ sa i bez dodatka 85% rastvora H_3PO_4 .

Zahvalnost. Zahvaljujem se mentoru Pavlu Kravljancu na pomoći i savetima oko realizacije projekta.

Literatura

- Cho H., Ren L., Vattipalli V., Yeh Y., Gould N., Xu B., Gorte R., Lobo R., Dauenhauer P., Tsapatsis M., Fan W. 2017. Renewable *p*-Xylene from 2,5-Dimethylfuran and Ethylene Using Phosphorus-Containing Zeolite Catalysts. *ChemCatChem*, **9** (3): 398.
- Earle M., McCormac P., Seddon K. 1999. Diels–Alder reactions in ionic liquids. *Green Chemistry*, **1** (1): 23.
- Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., Vaccaro L. 2001. Recent Advances in Lewis Acid Catalyzed Diels–Alder Reactions in Aqueous Media. *European Journal of Organic Chemistry*, **2001** (3): 439.
- Lyons T., Guironnet D., Findlater M., Brookhart M. 2012. Synthesis of *p*-Xylene from Ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, **134** (38): 15708.
- Ni L., Xin J., Dong H., Lu X., Liu X., Zhang S. 2017. A Simple and Mild Approach for the Synthesis of *p*-Xylene from Bio-Based 2,5-Dimethylfuran by Using Metal Triflates. *ChemSusChem*, **10** (11): 2394.
- Otto S., Engberts J. 2000. Diels–Alder reactions in water. *Pure and Applied Chemistry*, **72** (7): 1365.
- Pearson R. 1988. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry*, **27** (4): 734.

Petar Kujučev

Synthesis of *p*-xylene from 2,5-dimethylfuran and Acrylic Acid by Lewis Acids

The substance *p*-xylene is an important industrial chemical which is derived from petroleum, and is used for the production of polyethylene terephthalate (PET). Due to the constant depletion of petroleum reserves, numerous research studies aimed at obtaining *p*-xylene from biomass have been conducted. In one of the studies, it has been concluded that it is preferable for the catalyst to be a strong Lewis acid in the synthesis of *p*-xylene from 2,5-dimethylfuran and acrylic acid, both of which can be obtained from biomass. The results of that study indicate that the yield of the reaction increased with the increase of the absolute hardness of cations of used Lewis acids. However, this has not been studied further. With the aim of investigating this phenomenon, new reactions have been conducted with 2,5-dimethylfuran, acrylic acid and cata-

lysts with different absolute hardness of cations, where the change of *p*-xylene yield and the conversion of 2,5-dimethylfuran have been tracked over time. With $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ as the catalyst in the reaction, the effects of temperature and the amount of the catalyst on the conversion of 2,5-dimethylfuran were additionally examined. Only the reaction with the reduced amount of $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ was quantitatively analyzed. It was concluded that reactions with crystal hydrates of nitrates (Al^{3+} , Mg^{2+} , Gd^{3+} , La^{3+}) and anhydrous nitrates (K^+ , Na^+) have negligibly low *p*-xylene yield. In this case, it was not possible to determine whether the absolute hardness of cations affects the yield because of the low yields of all nitrates. Reactions with $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ and common Lewis acids AlCl_3 and $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ had a significantly higher yield. In spite of that, the absolute hardness of cations and the yields of these reactions are not comparable since the catalysts differ in anions and hydration. The yield of the reaction with the reduced amount of $\text{BF}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$ is 2%. However, it is believed that a higher yield could be achieved if the reaction was prolonged and more catalyst was used.

