CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
INSTITUTIONEN FÖR KEMI- OCH BIOTEKNIK

Tentamen i Kemi med biokemi för K1 (KBT250) och Bt1 (KBT260)

150317 08.30-13.30 (5 timmar)

Examinator: Björn Åkerman tel 7723052 alt 0704623766

Hjälpmedel:
Egna skrivdon och kalkylator av valfri typ, ordbok och lexikon (ej uppslagsbok).

Valfri upplaga av: Atkins & Jones, *Chemical Principles*, Clayden et al. *Organic Chemistry*, Solomons & Fryhle, *Organic Chemistry*, McMurry *Organic chemistry*, samt anteckningar och bokmärken i dessa böcker.

Pappers-versioner av följande bokkapitel: Tymoczko, Berg, Stryer *Biochemistry* (Kap 4, 11, 15), McKee, McKee *Biochemistry* (Kap. 8) och Zubay *Biochemistry* (Kap. 8).[1]

Rättningskriterier: Alla uppställda ekvationer och faktauppgifter från kursböckerna skall anges som bok och sida. Gör gärna approximationer, men glöm inte att beskriva dom. ***Saknad enhet*** i svaret drar automatiskt 1 poäng för varje deluppgift.

Notera att vissa tal är av ”öppen” karaktär och testar förmågan att föra kemiska resonemang. Lösningar som avviker från den avsedda kan ändå ge upp till full poäng.

Skrivningen omfattar 96 poäng med 12 poäng per uppgift. 48 poäng fordras för betyg 3, 63-84 för betyg 4, över 84 för betyg 5. Bonuspoäng för labbar, duggor m.m. under läsåret 2014-2015 adderas till resultatet. Får man 47 tentamenspoäng eller färre får maximalt 15 bonuspoäng användas.

* * * Uppgifterna är inte ordnande i svårighetsordning! * * *

[1] Föregående kursböcker i biokemi är också tillåtna: Mathews, *Biochemistry*, Dobson, *Foundations of Chemical Biology*, Alberts *Molecular Biology of the Cell*.

1. Syntes av ammoniak från N_2 och H_2 med Haber-Bosch processen beräknas stå för 1-2% av världens energiomsättning.

Vätgasen kan tillverkas från metan och vatten enligt de två stegen nedan

$$CH_4(g) + H_2O(l) \rightarrow 3H_2(g) + CO(g)$$
$$CO(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + CO_2(g)$$

a) Vad blir ΔH_r för nettoreaktionen per mol vätgas? (5p)

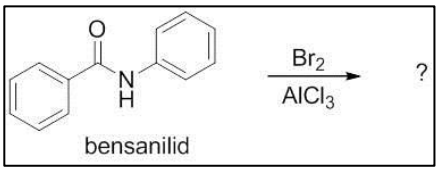
Använd nu vätgasen och kvävgas (från luften) för att tillverka ammoniak.

b) Vad blir nettoentalpiskillnaden för produktion av ammoniak från metan, vatten och kvävgas? (5p)

Ammoniaksyntesen är en jämvikt som ställer in sig relativt långsamt även med katalysator. Man kan därför vilja snabba på reaktionen genom att höja temperaturen.

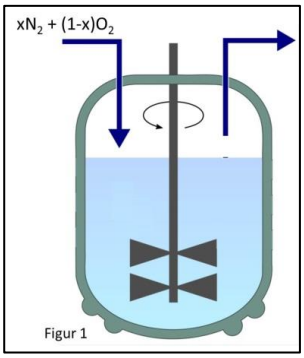
c) Förhöjd temperatur kan dock medföra ett problem som försämrar utbytet, vilket? (2p)

2. Bensanilid får reagera med brom och aluminiumtriklorid.



a) På vilken ring och vid vilken position och förväntar du dig att brominering av bensanilid kommer att ske? Rita strukturen för huvudprodukten. (4p)
b) Förklara med hjälp av resonansstrukturer varför just denna produkt bildas. (4p)
c) Vad bildas om bensanilid istället behandlas med acetylklorid (CH_3COCl) och $AlCl_3$? (2p)
d) Visa med mekanismer vad som händer i deluppgift c). Resonansstrukturer behöver ej ritas ut denna gång. (2p)

3. Figur 1 visar ett odlingskärl för jästceller. För att tillväxten skall bli god är det viktigt att kontrollera pH och koncentrationen av upplöst syrgas i odlingsmediet. Mediets volym är 1 liter och odlingen sker vid 25°C.



Figur 1

För att kontrollera pH väljer du en fosfatbuffert och vill ha pH = 7.00.

(a) Hur mycket av salten $NaH_2PO_4(s)$ respektive $Na_2HPO_4(s)$ väger du upp om den totala koncentrationen av fosfatjoner ska vara 0.1M? (4p)

Jästcellerna odlas på glukos och producerar pyruvat enligt

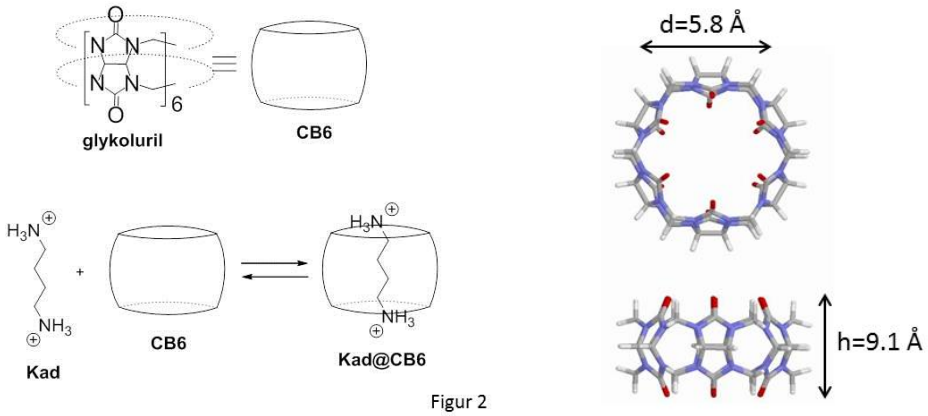
$$C_6H_{12}O_6 + 2NAD^+ + 2ADP + 2P_i \rightarrow C_3H_3O_3^- + 2NADH + 2H^+ + 2ATP + 2H_2O$$

(b) Hur mycket kommer pH ändras i mediet om cellerna fullständigt omvandlar 1g glukos till pyruvat och avger de bildade protonerna till odlingsmediet? (Inga andra produkter antas påverka pH) (4p)

För att kunna variera koncentrationen av upplöst syre flödar du en blandning av kvävgas och syrgas över lösningen vars totala tryck är 1 atm (x i Figur 1 anger molbråket kvävgas).

(c) Vilka molbråk syre och kväve skall gasblandningen innehålla för att nå $[O_2(aq)]$ = 0, 1, 2 och 4 mg/liter vid jämvikt? (4p)

4. I vatten bildar Kadaverin (Kad) och cucurbit[6]uril (CB6) ett mycket starkt komplex (betecknat Kad@CB6). Jämviktskonstanten för reaktionen är 1.5×10^8 M^{-1} vid 25°C. Komplexbildningen illustreras schematiskt i Figur 2 tillsammans med den kemiska strukturen för CB6. CB6 består av 6 stycken glykoluril-enheter som bildar en ”tunna”, och komplexet bildas genom att kadaverinet sätter sig i tunnans kavitet.



Figur 2

a) Bestäm ΔG_r^o vid 25°C för komplexbildningsreaktionen. (3p)

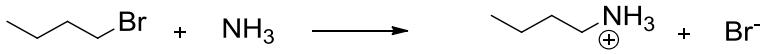
Innan kadaverinet bundit så finns det vattenmolekyler inneslutna i CB6-tunnan. De tros ha stor betydelse för komplexbildningens termodynamik eftersom experiment tyder på att det knuffas ut vattenmolekyler då kadaverin bildar komplexet.

b) Hur många vattenmolekyler ryms maximalt inuti CB6 givet att en vattenmolekyl har en effektiv volym på 18 $Å^3$ och packningseffektiviteten är 46%? *Tips:* Approximera kaviteten som en cylinder. (3p)

För komplexbildningsreaktionen är ΔH_r = -30.3 kJ/mol och ΔS_r = 55.0 J/K/mol.

c) Föreslå två typer av intermolekylär växelverkan (utöver London) som bidrar till komplexets stabilitet. Ange ytterligare en typ av växelverkans-effekt som kan förklara tecknet på reaktionsentropin, och beskriv kort hur den effekten gör komplexet mer stabilt (i ord eller med en förklarande ekvation). (4p)

Kadaverins mono-amin kan syntetiseras enligt



d) Rita mekanismen för denna reaktion och ange reaktionstyp. (2p)

5. I den här uppgiften undersöker du stabiliteten hos cyklobutadien och 1,3-butadien genom att använda entalpidata och Hückel-beräkningar. Med stabilast menas här den molekyl som har lägst energi.

Ett experimentellt sätt att jämföra de två molekylernas stabilitet är att beräkna ΔH_r för två reaktioner där de bildar samma slutprodukt.

	ΔH_f^o (kJ/mol)
1,3-butadien	108.8
cyklobutadien	428

a) Beräkna ΔH_r då 1,3-butadien och cyklobutadien reagerar med vätgas och bildar butan. Vilken av molekylerna är stabilast? (3p)

Tips: Skissa ett diagram för de tre molekylernas relativa energi med butan satt till noll.

En Hückel-beräkning för π-elektronerna i 1,3-butadien ger molekylorbitaler med energierna $E_1 = -1.62\beta$, $E_2 = -0.62\beta$, $E_3 = 0.62\beta$ och $E_4 = 1.62\beta$. För cyklobutadien fås $E_1 = -2\beta$, $E_2 = 0$, $E_3 = 0$ och $E_4 = 2\beta$. I båda fallen är $\beta = 10$ eV (per molekyl).

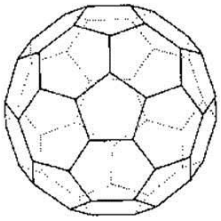
b) Rita ett orbitalenerginivå-diagram för var och en av molekylerna, och placera in deras π-elektroner. Vilken molekyl förväntas vara stabilast om man bara jämför π-elektronernas summerade bidrag till bindningsenergin? (4p)

c) Kan Hückels regel tillämpas på cyklobutadien (motivera ditt svar), och stämmer regeln i så fall kvalitativt med resultatet i b)? (2p)

Gör nu en kvantitativ jämförelse av resultaten i deluppgifterna a) och b). Redovisa energivärden i kJ per mol.

d) Hur stor andel av den totala skillnaden i energi enligt a) kan förklaras med skillnaden i bindningsenergi för π-elektronerna från b)? Vilken annan effekt än π-elektronernas fördelning kan bidra till skillnad i stabilitet mellan cyklobutadien och 1,3-butadien? (3p)

6. Den nästan sfäriska molekylen C_{60} (se Figur 3) är en form av kol. I den fasta fasen packas C_{60}-bollarna i en fcc-kristall där sidlängden på enhetscellen är 14.11 Å.


Figur 3

a) Beräkna radien på C_{60}-molekylen. (4p)

b) Beräkna densiteten för C_{60}-kristallen. (4p)

C_{60}-kristallen kan göras supraledande genom att den dopas med kalium-atomer. Speciellt bra är stökiometrin K_3C_{60}, som också bildar kristaller av fcc-typ men med något större enhetscell än för ren C_{60}.

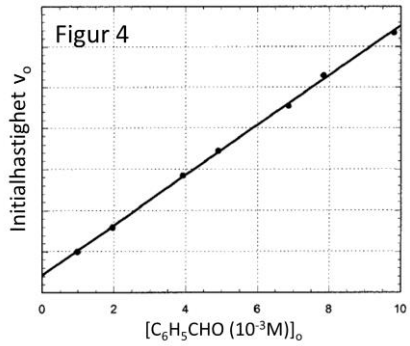
c) Förklara utifrån resultatet i a) och ett packningsresonemang hur K_3C_{60} kan bilda en fcc-kristall med nästan samma enhetscell som fås då C_{60} packas själv. (4p)

7. Bensaldehyd (C_6H_5CHO) oxiderades i vattenlösning (25°C; pH = 13.4) med hjälp av permanganatjoner som bildar Mn^{2+}.

a) Ange förväntad produkt och skriv en balanserad reaktionsformel. (4p)

Reaktionens kinetik studerades med initialhastighetsmetoden. Figur 4 visar v_o plottad mot initiala aldehydkoncentrationen vid konstant $[MnO_4^-]_o$.
Tabellen visar hur v_o beror av startkoncentrationen av permanganat vid konstant $[C_6H_5CHO]_o = 9.8 \cdot 10^{-3}$M.

$[MnO_4^-]_o$ (10^{-4}M)	v_o (10^{-6}M/s)
2.5	5.14
5.0	10.9
7.5	14.5

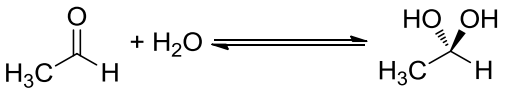


b) Bestäm hastighetskonstanten vid 25°C. Motivera dina beräkningar. (5p)

Reaktionen följdes genom att mäta den sjunkande absorbansen från permanganat-reagenset vid 525 nm, där $\varepsilon = 2250 M^{-1}cm^{-1}$ för MnO_4^-.

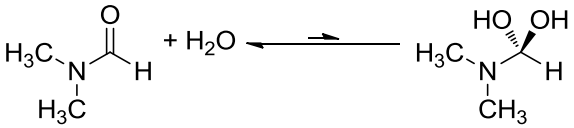
c) Vilken absorbans har en 10^{-4}M permanganat-lösning i en 1cm kyvett? (3p)

8. I en vattenlösning av acetaldehyd är det lika mycket av aldehyden som dess hydrat.



Acetaldehyd Hydrat

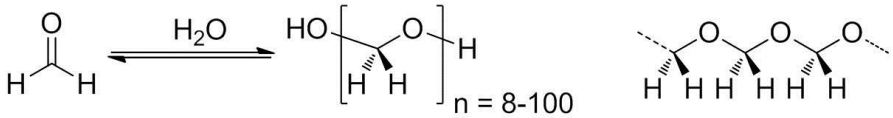
I en vattenlösning av dimetylformamid, å andra sidan, finns det inga detekterbara mängder hydratet av dimetylformamid.



Dimetylformamid Ej detekterbar mängd hydrat

a) Förklara skillnaden. (4p)

Polymeren paraformaldehyd (PFA) bildas långsamt i en vattenlösning av formaldehyd och bildar en vit fällning.



Formaldehyd Paraformaldehyd Paraformaldehyd

b) Visa mekanismen för hur denna polymer bildas. (5p)

Lite metanol tillsätts vattenlösningar av formaldehyd (formalin) för att undvika/minska polymerbildning.

c) Visa hur metanolen kan minska polymerbildningen. (3p)

Lösningsförslag

1.

a)

$CH_4(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 4H_2(g) + CO_2(g)$

ΔH_r = -393.51 + 0 – (2*(-285.8) + (-74.81)) = +252.9 kJ/mol eller +63.2 kJ/mol H_2

b)

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

ΔH_r = 2*-46.11 – (0 + 0) = -92.11 kJ/mol eller -46.11 kJ/mol NH_3

Vi använder 1.5 H_2 för varje NH_3 så netto blir det per NH_3 vi tillverkar:

$\Delta H_{nettoNH3}$ = -46.11 + 1.5*63.2.24 = 48.7 kJ/mol

Eller:

$4N_2(g) + 3CH_4(g) + 6H_2O(l) \rightarrow 8NH_3(g) + 3CO_2(g)$

ΔH_r = 3*-393.51 + 8*(-)46.11 –(3*(-74.81) + 6*(-)285.8) = 389.9 kJ/mol eller 48.7 kJ/mol NH_3

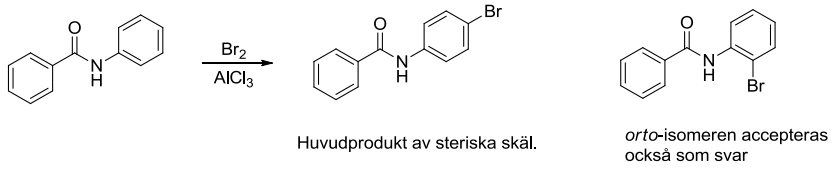
Räknat per ton NH_3 blir det 48.7 * 10^6/(14+3*1) = 2.900000 kJ/ton = 2.9 GJ/ton

Då har vi dock inte räknat med det vi ”förlorar” på att inte bränna upp metangasen eller ammoniakens värmevärde. Den teoretiska gränsen med hänsyn taget till detta anses ligga på 20.9 GJ/ton. De bästa fabrikerna arbetar numera kring strax under 30 GJ/ton vilket är en förbättring från ca 100 GJ/ton som man behövde när processen togs i bruk för ca 100 år sedan, medan medelvärdet över hela världen ligger kring 45 GJ/ton, alltså med en förbättringspotential kring 30%.

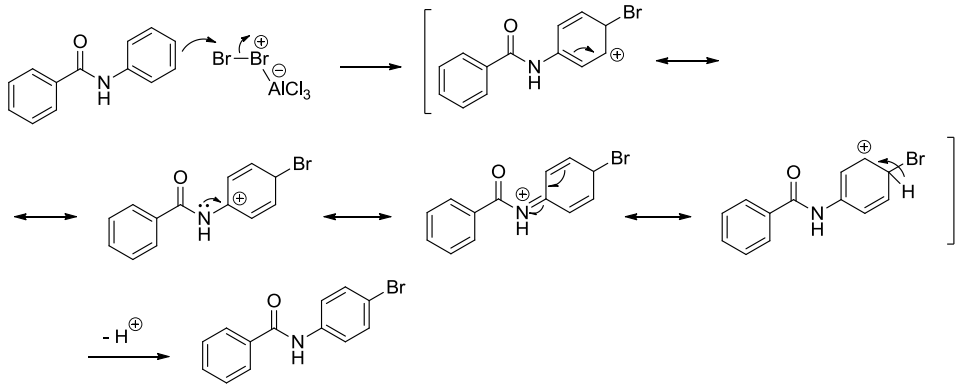
c) Eftersom själva ammoniaksyntesen är exoterm skiftar jämvikten mot startmaterialen när temperaturen höjs.

2.

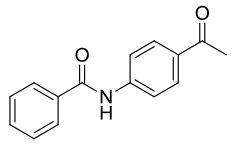
a) Karbonylgruppen i amiden är elektrondragande medan kvävet har ett fritt elektronpar som kan hjälpa till att stabilisera den katjoniska intermediären. Den högra ringen kommer därmed att vara aktiverad medan den vänstra är deaktiverad. Reaktionen sker på den högra ringen och det blir mest *para*-isomer som bildas då amiden är stor och reaktion vid *orto*-positionen missgynnas av steriska skäl (*orto*-isomer accepteras dock också som svar).



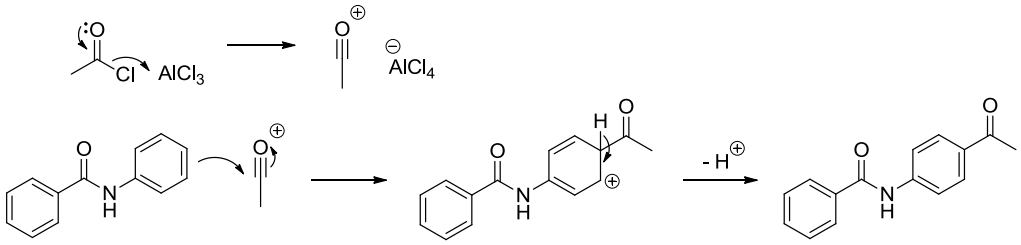
b) Det fria elektronparet på kvävet bidrar till en extra resonansstruktur som ger ökad stabilisering och gynnar substitution vid *orto/para*. Av steriska skäl (stor amidgrupp) bildas mest *para*-substituerad produkt i detta fall.



c)



d)



3

a) Villkoren

$pH = pK_a + \log([HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4]$ och

$[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4] = 0.1M$

ger med $pK_{a2} = 7.21$ att

$[HPO_4^{2-}] = 0.038142$ M och $[H_2PO_4^-] = 0.061858$ M.

För 1 liter lösning motsvarar det

$m(Na_2HPO_4) = 0.038142mol \cdot 141.96$ g/mol = 5.415g och

$m(NaH_2PO_4) = 0.061858$ mol·119.98 g/mol = 7.421g.

b) $n(H^+) = 2n(glukos) = 2g/(180.16$ g/mol) = 0.0111 mol. Protonerna reagerar fullständigt med ursprungliga 0.00384 mol HPO_4^{2-}, så det blir 0.02704 mol kvar av

basformen, och bildar 0.0111 mol H_2PO_4 så det blir 0.07296 mol av syra-formen till slut. Henderson-Hasselbalch ger då pH = 7.12 + log(0.02704/0.07296) = 6.779
c) AJ s383 ger $K_H(O_2$ i vatten; 25°C) = $1.3\cdot10^{-3}$ M/atm. Henrys lag $p(O_2) = [O_2(aq)]/K_H$ 1mg/liter motsvarar ($1\cdot10^{-3}$ g/32g/mol)/1liter = $0.03125\cdot10^{-3}$ M vilket kräver partialtrycket $p(O_2) = [O_2(aq)]/K_H = 0.03125\cdot10^{-3}M/1.3\cdot10^{-3}$ M/atm = 0.024 atm, dvs molbråket $X(O_2) = 0.024$. Henrys lag är linjär så för 2 och 4 mg/liter blir $X(O_2)$ = 0.048 resp 0.096. Molbråken kvävgas ges av $X(N_2) = 1-X(O_2)$ = 0.976, 0.952 respektive 0.904.
d) För första ordningens reaktion är halveringstiden $t_{1/2} = \ln2/k = \ln2/0.1min^{-1}$ = 6.93min. För att nå 75% i en första ordningens reaktion tar två halveringstider, dvs 13.9 min.

4.
a) $\Delta G^o = -RTlnK = -8.314J/K/mol\cdot298K\ \ln(1.5\times10^8) = -46643$ J/mol.
b) $V(kavitet) = h\cdot\pi r^2 = 9.1Å\cdot\pi(5.8Å/2)^2 = 240Å^3$, varav 46% kan utnyttjas för att husera vatten molekyler, dvs $110.6Å^3$. Då ryms det N = 110.6/18 ≈ 6 vattenmolekyler
c) Jon-dipol (N^+ - karbonyl) och vätebindningar (NH - :O) är starka intermolekylära krafter som förklarar det negativa ΔH. Komplexbindningen sänker visserligen entropin för de två reaktanterna men frisättning av de 6 vattenmolekylerna bidrar med ett positivt ΔS vilket kan förklara varför entropin ökar totalt sett vid komplexbildningen. Denna effekt är stabiliserande eftersom det ger ett negativt bidrag till $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$.
d) S_N2-reaktion

5.
a)

cyklobutadien: $C_4H_4 + 3H_2 \rightarrow C_4H_{10}$ $\Delta H_r^o = -126.15 - 428 - 3\cdot0 = -554.15$ kJ/mol

1,3-butadien: $C_4H_6 + 2H_2 \rightarrow C_4H_{10}$ $\Delta H_r^o = -126.15 - 108.8 - 2\cdot0 = -234.95$ kJ/mol

1,3-butadien är stabilast eftersom den avger minst energi då butan bildas.

b)

Det är fyra π-elektroner i båda molekylerna. I 1,3-butadien sitter det två elektroner var i E_1 och E_2, medan i cyklobutadien sitter 2 elektroner i E_1 och en elektron var i E_2 och E_3. Då blir π-elektronernas summerade energi

$E_\pi(1,3\text{-butadien}) = 2\cdot(-1.62\beta) + 2(-0.62\beta) = -4.48\beta$

$E_\pi(\text{cyklobutadien}) = 2\cdot(-2\beta) + 0 + 0 = -4\beta$

Bidraget från π-elektronerna till bindningsenergin är alltså mer negativt i 1,3-butadien, så cyklobutadien förväntas vara mindre stabil än 1,3-butadien (med 0.48β = 4.8 eV)

c) Huckels regel gäller för plana, ringslutna och helt konjugerade kolväten, vilket cyklobutadien uppfyller. Regeln säger att om antalet π-elektroner är 4n+2 (n ett heltal) så uppvisar molekylen aromatisk stabilisering (dvs π-elektroneras delokalisering hjälper till att stabilisera molekylen), medan med 4n stycken π-elektroner, tex cyklobutadien (n = 2), blir molekylen antiaromatisk med sänkt stabilitet som följd. Det stämmer alltså med Huckel-beräkningen i a).

d)

I c) är 1,3-butadien stabilare än cyklobutadien med 319kJ/mol, i a) med 4.8eVper molekyl, dvs med 4.8eV/molekyl $\cdot 1.602\cdot 10^{-19}J/eV\cdot 6.02\cdot 10^{23}$ molekyler/mol = 463 kJ/mol. Enligt denna beräkning så är skillnaden i π-elektronernas bidrag större än den totala skillnaden i energi enligt a). Detta verkar orimligt och visar på att Huckelberäkningen är en approximation, troligen beroende på att värdet på β är för högt.

Ett viktigt bidrag till cyklobutadiens låga stabilitet (höga energi) är framförallt ring-spänningen i cyklobutadien p.g.a de ofördelaktiga 90° bindningsvinklarna istället för plantrigonala 120°.

6.

a) I en fcc-struktur (Atkins s209) är radien r på de tätpackade enheterna (atomerna, kolbollarna etc) relaterad till sidlängden *a* på enhetscellen som $r = a/(8)^{½}$ vilket i C_{60}-fallet ger radien $r(C_{60}) = 14.11/(8)^{1/2} = 4.99$ Å.

b) Densiteten ρ på kristallen bestäms av att det finns 4 kolbollar per fcc-enhetscell (Atkins s209) som har volymen $V = a^3$, och att varje kolboll väger $m = M(C_{60})/N_A$, dvs

$\rho = m/V = 4\cdot M(C_{60}) / [a^3 \cdot N_A] =$

$= 4\cdot 60\cdot 12\cdot 10^{-3}$ kg/mol / [$(14.1\cdot 10^{-10}$ m$)^3\cdot 6.02\cdot 10^{23}$/mol] = 1703 kg/m^3 = 1.7 g/cm^3.

c) Eftersom storleken på fcc-enhetscellen för K_3C_{60} kristallen är så lik den för fcc-kristallen för ren C_{60} är det rimligt att dess dimensioner också bestäms av packningen av kolbollarna, och att K-atomerna packas i de hål mellan kolbollarna där K-atomerna får plats. Atomradien för K är r(K) = 227 pm = 2.27 Å (Atkins s51) så med kolbollsradien $r(C_{60}) = 4.99$ Å fås radie-förhållandet (Atkins s211)

$\rho = r_{liten}/r_{stor} = r(K)/r(C_{60}) = 2.27/4.99 = 0.45$

För $\rho < 0.4$, skulle K-atomerna få plats i både de tetraediska (2 per kolboll) och oktraediska (1 per kolboll) hålen i fcc-strukturen (se ZnS-strukturen i Atkins s212) vilket ger plats för tre K-atomer per kolboll och K_3C_{60}-stökiometrin. K-atomerna är lite för stora vilket förklara varför fcc-strukturen expanderar något.

7.

a) Aldehyden oxideras till bensoesyra (karboxylbensen) som bildar motsvarande bas vid det höga pH-värdet (pKa = 4.20).

Balanserad reaktionsformel i sur lösning
ox [$C_6H_5CHO + H_2O \rightarrow C_6H_5COOH + 2H^+ + 2e^-$]x5
red [$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow C_6H_5COOH + Mn^{2+} + 4H_2O$] x2

$5C_6H_5CHO + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5C_6H_5COOH + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

I basisk lösning
$5C_6H_5CHO + 2MnO_4^- + 6H^+ + 6OH^- \rightarrow 5C_6H_5COOH + 2Mn^{2+} + 3H_2O + 6OH^-$
dvs
$5C_6H_5CHO + 2MnO_4^- + 3H_2O \rightarrow 5C_6H_5COOH + 2Mn^{2+} + 6OH^-$

I basisk lösning bildar dock karboxylsyran anjonen eftersom pH >> pK_a
Man kan se det som att den starka basen $6OH^-$ i högerledet reagerar med svaga syran och bildar vatten och anjonen: $5C_6H_5COOH + 6OH^- \rightarrow 5C_6H_5COO^- + 5H_2O + OH^-$
Så den slutliga balanserade reaktionen i basisk lösning blir
$5C_6H_5CHO + 2MnO_4^- \rightarrow 5C_6H_5COO^- + 2Mn^{2+} + OH^- + 2H_2O$

b) Figuren visar att reaktionen är av första ordningen med avseende på bensaldehyden. Antas första ordning m.a.p permaganaten, $v = k[MnO^{4-}][C_6H_5CHO]$, ger tabelldata följande värden på hastighetskonstanten $k = v_o/([MnO^{4-}]_o[C_6H_5CHO]_o)$

$[MnO^{4-}]_o$ (10^{-4}M)	v_o (10^{-6}M/s)	k ($M^{-1}s^{-1}$)
2.5	5.14	2.10
5.0	10.9	2.22
7.5	14.5	1.97

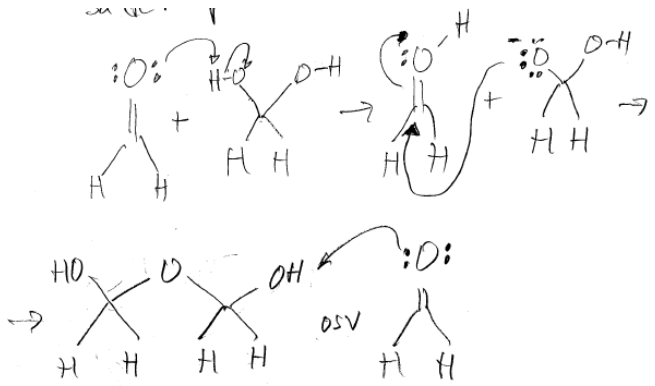
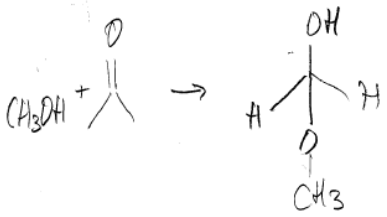
Det hyfsat konstanta värdet på k stödjer antagandet, och det ger $k = 2.1^+/_-0.1\ M^{-1}s^{-1}$.

b) Lambert-Beers lag ger $A = \varepsilon cL = 2250M^{-1}cm^{-1}\cdot 1\cdot 10^{-4}M\cdot 1cm = 0.225$ (enhetslös).

8.

a) Dels finns en sterisk effekt, där metylgrupperna i dimetylformamid tar större plats än metylgruppen/vätet i acetaldehyd, vilket blir speciellt kostsamt i hydratet eftersom substituenterna kommer närmare varandra i den tetraediska strukturen i hydratet än den plantrigonala karbonylen. Det motverkar bildandet av hydratet av dimetylformamid. För det andra finns det en resonans/laddningseffekt där resonansformen med enkelbundet syre i acetaldehyd ger ett positivt laddat karbonylkol som inbjuder till nukleofil attack av vatten att bilda hydratet. I dimetylformamid är det kvävet som blir positivt laddat i resonansformen med enkelbundet syre, och drivkraften för nukleofil attack på karbonylkolet är betydligt svagare.

b) Formaldehyd föreligger till stor del som hydratet (se a)) så de två kan reagera enligt



c) Metanol reagerar med acetaldehyd och bildar hemiacetat som avstannar polymerisationen i b)