

Anzahl von Strukturisomeren der Alkane

???* und Sascha Kurz**

Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Zusammenfassung

Das Phänomen der Strukturisomerie wird anhand der Klasse der Alkane erklärt. Auf einem für Oberstufenschüler verständlichen Niveau werden Algorithmen beschrieben, mit denen man die Anzahl der Isomere der Alkane zählen kann bzw. sie erzeugen und auf dem Bildschirm ausgeben kann.

1 Einführung

Kohlenwasserstoffverbindungen spielen eine wichtige Rolle in der organischen Chemie. Eine besondere Klasse von Kohlenwasserstoffen sind die **Alkane**. Diese haben die Summenformel C_nH_{2n+2} , bestehen also aus n Kohlenstoffatomen und $2n+2$ Wasserstoffatomen. Bei Alkanen tritt das Phänomen der sogenannten Strukturisomerie auf. Dies bedeutet, daß es zu einer Summenformel mehrere wesentlich verschiedene chemische Moleküle geben kann. Die verschiedenen Moleküle nennt man **Isomere** und da ihre Verschiedenheit von der Struktur der Bindungen zwi-

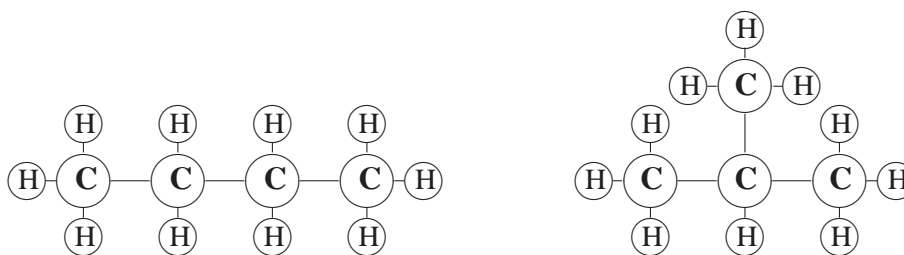


Abbildung 1. Die 2 Strukturisomere des Butans

schen den Atomen hervorgerufen wird, genauer **Strukturisomere**. In Abbildung 1 haben wir die zwei Strukturisomere des Butans (C_4H_{10}) graphisch dargestellt. Da

Email: ???@uni-bayreuth.de*

 sascha.kurz@uni-bayreuth.de**.

URL: www.mathe2.uni-bayreuth.de/sascha**.

jedes C-Atom, wegen seiner 4 Valenzelektronen, genau 4 Nachbarn hat, kann man die H-Atome in den Abbildungen auch weglassen, da man ja weiß an welcher Position sie eigentlich sein müßten. Im folgenden werden wir in Abbildungen und den weiteren Betrachtungen die Wasserstoffatome und auch die Beschriftung der Atome

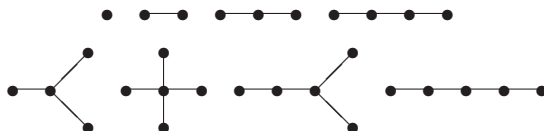


Abbildung 2. Die Isomere von C_nH_{2n+2} für $n \leq 5$.

me weglassen. Beispielhaft haben wir in Abbildung 2 alle Strukturisomere der Summenformel C_nH_{2n+2} für n zwischen 1 und 5 dargestellt. Es gibt also 3 Isomere des Pentans (C_5H_{12}). Isomere besitzen ziemlich ähnliche chemische Eigenschaften können sich aber in ihren physikalischen Eigenschaften zum Teil sehr stark unterscheiden. Als Beispiel für dieses Phänomen haben wir in Tabelle 1 die Schmelz-

IUPAC-Name	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C
Methan	-182.6	-161.7
Ethan	-183	-88.6
Propan	-187.7	-42.1
n-Butan	-138	-0.5
Methylpropan	-160	-12
2,2-Dimethylpropan	-20	9,5
2-Methyl-butan	-158.6	27.9
n-Pentan	-129.7	36

Tabelle 1

Schmelz- und Siedepunkte der Alkane mit bis zu 5 C-Atomen.

und Siedepunkte der Alkane mit bis zu 5 C-Atomen angegeben. Hierbei entsprechen die IUPAC-Namen (standardisierte Nomenklatur der *International union of pure and applied chemistry*) den graphischen Darstellungen in Abbildung 2, wenn man sie zeilenweise von links nach rechts betrachtet.

Bisher haben wir die Alkane mit bis zu 5 C-Atomen angegeben. Die erste Frage die sich stellt ist: Wie viele Isomere der Alkane gibt es für größeres n , und gibt es eine Formel für diese Anzahl? Eine Antwort auf die erste Frage geben wir mit Tabelle 2. Eine solche Tabelle findet sich in vielen Chemiebüchern, wenn auch meist nicht in dieser Vollständigkeit, aber bisher ist uns kein Buch für Schüler bekannt, wo erklärt wird, wie man auf diese Zahlen kommt. Dies führt uns auch gleich zur zweiten

n	$\kappa(n)$	n	$\kappa(n)$	n	$\kappa(n)$	n	$\kappa(n)$
1	1	11	159	21	910726	31	10660307791
2	1	12	355	22	2278658	32	27711253769
3	1	13	802	23	5731580	33	72214088660
4	2	14	1858	24	14490245	34	188626236139
5	3	15	4347	25	36797588	35	493782952902
6	5	16	10359	26	93839412	36	1295297588128
7	9	17	24894	27	240215803	37	3404490780161
8	18	18	60523	28	617105614	38	8964747474595
9	35	19	148284	29	1590507121	39	23647478933969
10	75	20	366319	30	4111846763	40	62481801147341

Tabelle 2

Anzahl der Isomere von C_nH_{2n+2} .

Frage, die immer wieder von interessierten Schülern gestellt wird. Es gibt definitiv *keine* einfache Formel für die Anzahl der Isomere der Alkane. Anstatt einer einfachen Formel, muss man mit einem Algorithmus, also einer Folge von Anweisungen, vorlieb nehmen.

Ziel der nächsten Abschnitte ist es nun Algorithmen zu erklären mit denen man die Isomere der Alkane mit Hilfe eines Computers konstruieren bzw. zählen kann.

2 Bob der Baumeister

Eine Strategie um kompliziertere mathematische Strukturen, wie z.B. die Isomere der Alkane, zu erhalten, ist das Zusammensetzen aus kleineren einfachen Bausteinen. Zu Beginn dieses Abschnitts können wir leider noch nicht erklären, warum wir gerade die ausgewählten Bausteine betrachten. Deshalb bitten wir den Leser um ein wenig Geduld. Zum Ende des Abschnitts wird sich das Puzzle zusammensetzen und man hat eine Methode verstanden, mit der man Alkane Stück für Stück aus kleineren Teilen zusammensetzen kann.

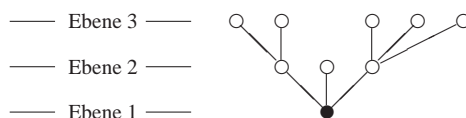


Abbildung 3. Beispiel für einen Wurzelbaum.

Der erste Baustein ist ein sogenannter **Wurzelbaum**, siehe Abbildung 3 für ein Bei-

spiel. Ein Wurzelbaum besteht aus einem **Wurzelknoten**, dargestellt durch einen ausgefüllten Kreis, und mehreren normalen Knoten, dargestellt durch nicht ausgefüllte Kreise. Diese Knoten sind in **Ebenen** angeordnet, wobei jeder Knoten genau mit einem Knoten auf einer um eins niedrigeren Ebene durch eine Kante verbunden ist. Nur der Wurzelknoten besitzt keine Kante nach unten, der er bereits in der niedrigsten Ebene liegt. Die Anzahl der Ebenen bezeichnet man als **Höhe** des Wurzelbaums. Einen Wurzelbaum bei dem jeder Knoten höchstens $k - 1$ Kanten zu Knoten in höheren Ebenen besitzt bezeichnen wir als **k-valent**. Da C-Atome mit höchstens 4 weiteren C-Atomen verbunden sind, sind wir besonders an den 4-valenten Wurzelbäumen interessiert. Was passiert nun, wenn man aus einem k -valenten Wurzelbaum der Höhe h die Wurzel entfernt?



Abbildung 4. Entfernen der Wurzel.

Der Wurzelbaum in Abbildung 3 ist 4-valent und besitzt die die Höhe 3. Entfernt man hiervon die Wurzel, so erhält man die 3 Wurzelbäume aus Abbildung 4. Diese Wurzelbäume sind ebenfalls 4-valent und besitzen eine maximale Höhe von 2. Allgemein entstehen nach dem Entfernen der Wurzel eines k -valenten Wurzelbaums der Höhe h maximal $k - 1$ k -valente Wurzelbäume einer Höhe von maximal $h - 1$. Einer der entstehenden Wurzelbäume muss allerdings exakt die Höhe $h - 1$ besitzen, weil sonst der ursprüngliche Wurzelbaum nicht die Höhe h gehabt haben kann. Diesen Prozeß kann man natürlich auch umkehren und k -valente Wurzelbäume der Höhe h aus k -valenten Wurzelbäumen der Höhe kleinergleich $h - 1$ zusammensetzen. Bevor wir nun den genauen Algorithmus angeben, wie man Wurzelbäume aus kleineren Wurzelbäumen zusammensetzt müssen wir uns noch mit dem Problem beschäftigen, daß Wurzelbäume zwar unterschiedlich aussehen können, aber die gleiche Struktur besitzen. Verdreht man z.B. die linken zwei Knoten der zweiten Ebene in Abbildung 3 so erhält man den Wurzelbaum in Abbildung 5. Wir nehmen

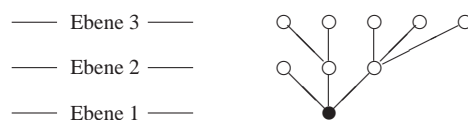


Abbildung 5. Isomorpher Wurzelbaum.

an, dass die Atome in den Alkanmolekülen frei drehbar sind und betrachten daher die Wurzelbäume aus Abbildung 3 und Abbildung 5 als identisch, bzw. exakter als **isomorph** (griech.: gleichgestaltig, von gleichem Aussehen). Das Problem der Iso-

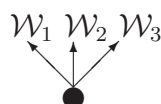


Abbildung 6. Struktur von 4-valenten Wurzelbäumen.

morphie von Wurzelbäumen können wir wie folgt lösen. Wir gehen von einer vollständigen Liste \mathcal{L}_{h-1} von Wurzelbäumen einer Höhe kleinergleich $h - 1$ aus und ordnen jedem Wurzelbaum die Position in dieser Liste zu. Wenn wir einen 4-valenten Wurzelbaum der Höhe h zusammenbauen wollen, dann tun wir das so wie in Abbildung 6 dargestellt und wählen die Wurzelbäume \mathcal{W}_1 , \mathcal{W}_2 und \mathcal{W}_3 so, dass die Position von Wurzelbaum \mathcal{W}_1 kleinergleich der Position von Wurzelbaum \mathcal{W}_2 und die Position von Wurzelbaum \mathcal{W}_2 kleinergleich der Position von Wurzelbaum \mathcal{W}_3 ist. Durch dieses Vorgehen erhalten wir von den sechs möglichen Anordnungen von \mathcal{W}_1 , \mathcal{W}_2 und \mathcal{W}_3 nur eine einzige.

Um die Wurzelbäume im Computer darzustellen nummerieren wie die Knoten eines Wurzelbaums von unten nach oben und von links nach rechts mit den Zahlen

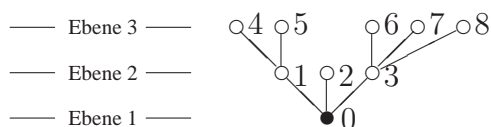


Abbildung 7. Nummerierter Wurzelbaum.

$0, 1, 2, \dots$, siehe Abbildung 7. Jeder Knoten v_1 ausser dem Wurzelknoten besitzt genau eine Kante zu einem Knoten v_2 einer um eins niedrigeren Ebene. Wir bezeichnen v_2 als **Vater** von v_1 . Wenn wir noch definieren, dass der Wurzelknoten sein eigener Vater sein soll, dann können wir einen Wurzelbaum als ein Array abspeichern, bei dem an Position i der Vater vom Knoten i steht. Für den Wurzelbaum aus Abbildung 7 erhalten wir somit

$$Vater = [0, 0, 0, 0, 1, 1, 3, 3, 3].$$

Nach diesen Vorbereitungen können wir den Algorithmus zur rekursiven Konstruktion von Wurzelbäumen wie folgt als Pseudocode angeben.

— ALGORITHMUS 1 Konstruktion von Wurzelbäumen —

Eingabe: Eine vollständige Liste \mathcal{L}_{h-1} von Wurzelbäumen einer maximalen Höhe von $h - 1$

Ausgabe: Eine vollständige Liste \mathcal{L}_h von Wurzelbäumen einer maximalen Höhe von h

begin

$\mathcal{L}_h = \mathcal{L}_{h-1}$

$p \leftarrow$ Position des ersten Wurzelbaums der Höhe $h - 1$ in \mathcal{L}_{h-1}

for a **from** 0 **to** $|\mathcal{L}_{h-1}| - 1$ **do**

for b **from** a **to** $|\mathcal{L}_{h-1}| - 1$ **do**

for c **from** $\max(b, p)$ **to** $|\mathcal{L}_{h-1}| - 1$ **do**

Hänge Zusammensetzen($\mathcal{L}_{h-1}[a]$, $\mathcal{L}_{h-1}[b]$, $\mathcal{L}_{h-1}[c]$) an \mathcal{L}_h an

end

end

end
end

Nun sind wir nur noch einen Schritt von der Konstruktion von Isomeren der Alkane entfernt. Alles was jetzt noch getan werden muss, ist das geeignete Zusammensetzen von Wurzelbäumen zu Alkanen. Hierfür benötigen wir den Begriff des **Zentrums** eines Alkans. Hierzu betrachtet man eine Kette maximaler Länge in einem Alkan und bezeichnet den mittleren Knoten, falls die Kette aus einer ungeraden Anzahl an C-Atomen besteht, bzw. die mittlere Kante, falls die Kette aus einer Geraden Anzahl an C-Atomen besteht, als das Zentrum des Alkans. In Abbildung 8 ist das Zentrum im linken Alkan als fett gedruckte Kante und im rechten Alkan als ausgefüllter Kreis dargestellt. Es ist nicht schwer zu beweisen, dass das Zentrum eines Alkans immer eindeutig, also unabhängig von der Kette maximaler Länge, ist.

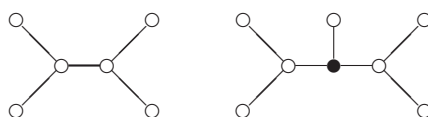


Abbildung 8. Zentrum von Alkanen.

Was passiert wenn man das Zentrum eines Alkans entfernt? Wir nehmen an, dass die längste Kette im betrachteten Alkan die Länge h besitzt. Ist das Zentrum nun eine Kante, so bleiben nach Entfernen dieser Kante 2 Wurzelbäume der Höhe $\frac{h}{2}$ übrig. Ist das Zentrum ein Knoten, so bleiben nach Entfernen des Zentrums 2, 3 oder 4 Wurzelbäume übrig. Mindestens zwei von diesen Wurzelbäumen besitzen die Höhe $\frac{h-1}{2}$, die restlichen Wurzelbäume können auch eine kleinere Höhe besitzen. Zählt man den leeren Wurzelbaum auch zu den Wurzelbäumen dazu, so kann man sagen, dass nach Entfernen des Zentrums im Falle einer Kette maximaler Länge mit ungerader Länge genau 4 Wurzelbäume übrig bleiben. In Abbildung 9 haben wir die entstehenden Wurzelbäume der Beispiel aus Abbildung 8 dargestellt. Hierbei haben wir die Wurzeln der Wurzelbäume wieder durch einen ausgefüllten Kreis markiert.

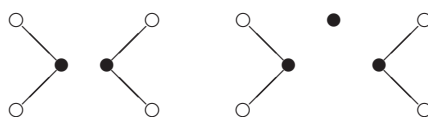


Abbildung 9. Entfernen des Zentrums.

Macht man den Prozess des Entfernen des Zentrums eines Alkans rückgängig, fügt man also in entsprechender Weise Wurzelbäume zu Alkanen zusammen, erhält man einen Algorithmus zur Konstruktion von Alkanen. Analog zur Konstruktion von Wurzelbäumen muss man auch hier wieder Isomorphiebetrachtungen anstellen. Die zwei Wurzelbäume an der zentralen Kante bzw. die 4 Wurzelbäume an dem zentralen Knoten können beliebig vertauscht werden, ohne dass sich dabei unterschiedliche Isomere der Alkane entstehen. Auch hier lösen wir das Problem

wieder durch einen geeigneten Durchlauf durch Listen von Wurzelbäumen. Wir beginnen mit der Konstruktion von Alkanen mit einer längsten Kette der Länge $2h$.

— ALGORITHMUS 2 Alkane mit längster Kette der Länge $2h$ —

Eingabe: Eine vollständige Liste \mathcal{L}_h von Wurzelbäumen einer maximalen Höhe h
Ausgabe: Eine vollständige Liste \mathcal{A}_{2h} von Alkanen mit längster gerader Kette der Länge $2h$

```

begin
   $p \leftarrow$  Position des ersten Wurzelbaums der Höhe  $h$  in  $\mathcal{L}_h$ 
   $\mathcal{A}_{2h} = \emptyset$ 
  for  $a$  from  $p$  to  $|\mathcal{L}_h| - 1$  do
    for  $b$  from  $p$  to  $a$  do
      Hänge Zusammensetzen( $\mathcal{L}_h[a], \mathcal{L}_h[b]$ ) an  $\mathcal{A}_{2h}$  an
    end
  end
end

```

Das *Zusammensetzen* von Wurzelbäumen wird so ausgeführt, wie gerade beschrieben. Für Alkane mit einer ungeraden Länge der längsten Kette haben wir folgenden Algorithmus.

— ALGORITHMUS 3 Alkane mit längster Kette der Länge $2h + 1$ —

Eingabe: Eine vollständige Liste \mathcal{L}_h von Wurzelbäumen einer maximalen Höhe h
Ausgabe: Eine vollständige Liste \mathcal{A}_{2h+1} von Alkanen mit längster gerader Kette der Länge $2h + 1$

```

begin
   $p \leftarrow$  Position des ersten Wurzelbaums der Höhe  $h$  in  $\mathcal{L}_h$ 
   $\mathcal{A}_{2h+1} = \emptyset$ 
  for  $a$  from  $p$  to  $|\mathcal{L}_h| - 1$  do
    for  $b$  from  $p$  to  $a$  do
      for  $c$  from  $0$  to  $b$  do
        for  $d$  from  $0$  to  $c$  do
          Hänge Zusammensetzen( $\mathcal{L}_h[a], \mathcal{L}_h[b], \mathcal{L}_h[c], \mathcal{L}_h[d]$ )
          an die Liste  $\mathcal{A}_{2h+1}$  an
        end
      end
    end
  end
end

```

Möchte man nun alle Alkane aus bis zu n C-Atomen konstruieren so kann man wie folgt vorgehen. Zunächst initialisiert man die Liste \mathcal{L}_0 der Wurzelbäume der Höhe

0 mit dem leeren Wurzelbaum und die Liste \mathcal{L}_1 der Wurzelbäume der maximalen Höhe 1 mit dem leeren Wurzelbaum und dem Wurzelbaum aus einem Knoten. Mit Hilfe von Algorithmus 1 konstruiert man alle die Listen \mathcal{L}_i für $2 \leq i \leq \lfloor \frac{n}{2} \rfloor$. Hierbei kann man die Wurzelbäume mit mehr als n Knoten gleich wieder aus der Liste entfernen, da sie nie zu Alkanen aus maximal n C-Atomen führen können. Mit Hilfe der Algorithmen 3 und 2 konstruiert man schließlich die Listen \mathcal{A}_i der Alkane mit längster Kette der Länge i für $1 \leq i \leq n$.

Eine Implementierung der beschriebenen Algorithmen ist unter www.mathe2.uni-bayreuth.de/sascha als Download erhältlich (*konstruiere_alkane.cpp*). Mit diesem Programm kann man alle Alkane mit einer gegebenen Anzahl an C-Atomen konstruieren und auf dem Bildschirm, wenn auch nur im Text-Konsolen-Modus, ausgeben lassen.

3 Zählen von Alkanen

Im vorherigen Abschnitt haben wir einen Algorithmus kennengelernt mit dem man eine vollständige Liste der Isomere der Alkane konstruieren kann. Versucht man nun die Tabelle 2 mit Hilfe dieses Algorithmuses zu verifizieren, so wird man feststellen, dass man nicht weit über zwanzig C-Atome hinauskommt. Woran liegt das? Zum einen müssen bei dem beschriebenen Algorithmus alle Wurzelbäume im Speicher gehalten werden. Bei unserer Implementierung bleiben sogar alle Alkane im Speicher. Bei z.B. gut 4 Milliarden Isomeren von $C_{30}H_{62}$ kann man sich ja leicht überlegen, wie viel Platz das Abspeichern eines Alkans belegen darf, damit es in den Hauptspeicher des eigenen Rechners passt. Nicht nur der Speicherplatz macht Probleme, sondern auch die Rechenzeit. Da die Konstruktion eines Alkans ja zumindest einen Rechenschritt benötigen wird, würde die Konstruktion der Isomere von $C_{40}H_{82}$ über 10^{13} Rechenschritte benötigen. Möchte man nun die Anzahl der Alkane aus 40 C-Atomen ohne Verwendung eines Supercomputers herausfinden, muss man sich etwas Anderes einfallen lassen.

Anstatt mit Listen von Objekten operiert man nur noch mit deren Anzahlen. Leider kann man nicht mit einzelnen Anzahlen rechnen, sondern muss dies gleich mit allen gemeinsam tun. So berechnet man nicht die Anzahl der Isomere von Alkanen mit 40 C-Atomen $\kappa(40)$ alleine, sondern gleich die ganze Folge $\kappa(0), \kappa(1), \dots, \kappa(40)$. Um nun mit dieser Folge besser rechnen zu können wandelt man sie in ein Polynom $A(x)$ um.

$$A(x) = \sum_{i=0}^{40} \kappa(i)x^i = 1 + x + x^2 + x^3 + 2x^4 + 3x^5 + 5x^6 + 9x^7 + 18x^8 + \dots$$

Hierbei geben die Koeffizienten von x^i jeweils die Anzahl der Isomere von Alka-

nen aus i C-Atomen an. Ist $A(x)$ eine unendliche Summe, also eine Potenzreihe anstatt einem Polynom, so spricht man auch von einer **erzeugenden Funktion** für die Anzahl der Isomere. Erzeugende Funktionen spielen eine große Rolle in der algebraischen Kombinatorik. Mit $A_h(x)$ bezeichnen wir die erzeugende Funktion für die Alkane mit längster Kette der Länge h , mit $L_{\leq h}(x)$ die erzeugende Funktion für die 4-valenten Wurzelbäume der Höhe kleiner gleich h und mit $L_{=h}(x)$ die erzeugende Funktion für die 4-valenten Wurzelbäume der Höhe h . Für die Wurzeläume der Höhen 0 und 1 haben wir

$$L_{=0}(x) = 1 \quad (\text{leerer Wurzelbaum})$$

und

$$L_{=1}(x) = x \quad (\text{Wurzelbaum aus einem Knoten}).$$

Aufsummiert erhalten wir $L_{\leq 0}(x) = 1$ und $L_{\leq 1}(x) = 1 + x$. Um das Rechnen mit diesen erzeugenden Funktionen oder Polynomen zu erklären versuchen wir die Anzahl $A_{2h}(x)$ der Alkane mit längster Kette der Länge $2h$ aus der Anzahl $L_{=h}(x)$ der Wurzelbäume mit Höhe h zu berechnen. Hierzu betrachten wir Alkane aus zwei Wurzelbäumen \mathcal{W}_1 und \mathcal{W}_2 der Höhe h . Für den Fall das beide Wurzelbäume identisch sind, gibt es natürlich genauso viele Möglichkeiten wie es Wurzelbäume der Höhe h gibt, nur dass die Alkane aus jeweils doppelt so vielen C-Atomen bestehen. Als erzeugende Funktion ausgedrückt sind dies $L_{=h}(x^2)$. Betrachten wir nun alle Paare $(\mathcal{W}_1, \mathcal{W}_2)$ ohne Einschränkung an \mathcal{W}_1 oder \mathcal{W}_2 . Schaut man sich die Definition der Polynommultiplikation ein bißchen genauer an, so stellt man fest, daß die gewünschte Anzahl durch $L_{=h}(x) \cdot L_{=h}(x)$ gegeben wird. Nun haben wir aber, der Konstruktion aus dem vorherigen Abschnitt folgend, die Einschränkung $\mathcal{W}_1 \leq \mathcal{W}_2$. Betrachten wir hierfür zunächst die Paare $(\mathcal{W}_1, \mathcal{W}_2)$ mit $\mathcal{W}_1 \neq \mathcal{W}_2$. Die entsprechende Anzahl wird durch $L_{=h}(x)^2 - L_{=h}(x^2)$ gegeben. Da die Möglichkeiten $\mathcal{W}_1 < \mathcal{W}_2$ und $\mathcal{W}_1 > \mathcal{W}_2$ gleich häufig vorkommen erhalten wir für die Anzahl der Paare $(\mathcal{W}_1, \mathcal{W}_2)$ mit $\mathcal{W}_1 < \mathcal{W}_2$ die erzeugende Funktion $\frac{L_{=h}(x)^2 - L_{=h}(x^2)}{2}$. Addieren wir noch die Anzahl der Paare mit $\mathcal{W}_1 = \mathcal{W}_2$ hinzu so erhalten wir für die Anzahl der Paare mit $\mathcal{W}_1 \leq \mathcal{W}_2$ die erzeugende Funktion $\frac{L_{=h}(x)^2 + L_{=h}(x^2)}{2}$.

Wir haben eben mit elementaren Mitteln folgendes hergeleitet. Ist $f(x)$ die erzeugende Funktion einer Menge von Objekten so ist $\frac{f(x)^2 + f(x^2)}{2}$ die erzeugende Funktion für die Zweierteilmengen mit Wiederholung aus dieser Menge. Abkürzend schreiben wir

$$C_2(f(x)) := \frac{f(x)^2 + f(x^2)}{2}.$$

Betrachten wir die Konstruktion der Isomere der Alkane aus dem vorherigen Abschnitt so stellen wir fest, daß wir analoge Formeln für die Anzahl der Dreierteilmengen und der Viererteilmengen benötigen. Ähnliche aber langwierigere Fallunterscheidungen wie bei der Bestimmung von $C_2(f(x))$ führen zu

$$C_3(f(x)) := \frac{f(x)^3 + 3f(x)f(x^2) + 2f(x^3)}{6}$$

und

$$C_4(f(x)) := \frac{f(x)^4 + 6f(x)^2 f(x^2) + 3f(x^2)^2 + 8f(x)f(x^3) + 6f(x^4)}{24}.$$

Der Vollständigkeit halber geben wir noch $C_1(f(x)) := f(x)$ an und erwähnen, daß man die Funktionen C_i auch direkter ausrechnen kann, dies aber den Rahmen dieses Artikels sprengen würde. Dem interessierten Leser sei wenigstens das Stichwort **Zykel-Index einer Permutationsgruppe** mit auf den Weg gegeben. Nach diesen Vorbereitungen können wir die 3 konstruktiven Algorithmen aus dem vorherigen Abschnitt in 3 abzähltechnische Algorithmen umwandeln. Wir starten mit der Berechnung der Anzahl der Wurzelbäume der Höhe $h + 1$. Da sich Wurzelbäume der Höhe $h + 1$ aus einer Wurzel und 3 Teilwurzelbäumen zusammensetzen, die einen der folgenden Fälle erfüllen

- (1) 1 Wurzelbaum der Höhe h und 2 Wurzelbäume der Höhe kleiner gleich $h - 1$,
- (2) 2 Wurzelbäume der Höhe h und 1 Wurzelbaum der Höhe kleiner gleich $h - 1$
oder
- (3) 3 Wurzelbäume der Höhe h ,

ergibt sich folgender Algorithmus.

— ALGORITHMUS 4 Anzahl der Wurzelbäume der Höhe $h + 1$ —

Eingabe: Polynome $L_{\leq h-1}(x)$ und $L_{=h}(x)$
Ausgabe: Polynome $L_{\leq h+1}(x)$ und $L_{=h+1}(x)$

begin

$$L_{=h+1}(x) = x \cdot \left(C_1(L_{=h}(x))C_2(L_{\leq h-1}(x)) + C_2(L_{=h}(x))C_1(L_{\leq h-1}(x)) + C_3(L_{=h}(x)) \right)$$
$$L_{\leq h+1}(x) = L_{\leq h}(x) + L_{=h+1}(x)$$

end

Analog ergeben sich für die Berechnung der Alkane mit gegebener Länge der längsten Kette die Algorithmen

— ALGORITHMUS 5 Anzahl der Alkane mit längster Kette der Länge $2h$ —

Eingabe: Polynom $L_{=h}(x)$
Ausgabe: Polynom $A_{2h}(x)$

begin

$$A_{2h}(x) = C_2(L_{=h}(x))$$

end

und

— ALGORITHMUS 6 Anzahl der Alkane mit längster Kette der Länge $2h + 1$ —

Eingabe: Polynome $L_{=h}(x)$ und $L_{\leq h-1}(x)$

Ausgabe: Polynom $A_{2h+1}(x)$

begin

$$A_{2h+1}(x) = x \cdot \left(C_2(L_{=h}(x))C_2(L_{\leq h-1}(x)) + C_3(L_{=h}(x))C_1(L_{\leq h-1}(x)) \right. \\ \left. + C_4(L_{=h}(x)) \right)$$

end

Addiert man nun die Polynome $A_i(x)$ für $0 \leq h \leq n$ auf, so kann man dem entstehenden Polynom die Anzahl der Isomere der Alkane aus bis zu n C-Atomen ablesen. Bei der Berechnung der einzelnen Polynome sollte man berücksichtigen, daß man sie nur bis zum Koeffizienten x^n zu berechnen braucht. Mit Hilfe der eben beschriebenen Algorithmen ist es nicht nur möglich Tabelle 2 mit einem Heim-PC zu verifizieren, sondern man kann die Anzahl der Isomere der Alkane mit mehr als 1000 C-Atomen berechnen, auch wenn die reine Anzahl wohl von einem geringen Interesse ist. Die zu den Algorithmen zugehörige Implementierung *zaehle_alkane.cpp* ist unter www.mathe2.uni-bayreuth.de/sascha als Download bereitgestellt. Wer eine Implementierung selber versuchen möchte der sollte sich aus dem Internet eine der vielen frei verfügbaren Langzahlarithmetiken herunterladen, da die Zahlen recht schnell sehr groß werden.

4 Zufälliges Erzeugen von Isomeren der Alkane

Die reine Anzahl der Isomere der Alkane ist nur von geringem Interesse. Neben dem Konstruieren aller Isomere und dem Abzählen der Isomere gibt es noch eine dritte Möglichkeit, die quasi dazwischen liegt, das zufällige Erzeugen von Isomeren. Zufällig bedeutet hier, dass man bei der zufälligen Konstruktion eines Alkans aus 10 C-Atomen jedes der 75 Isomere mit einer Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{75}$ erhält. Interessant wird das ganze, wenn die Anzahl der Isomere zu groß wird, daß man sie nicht mehr alle konstruieren kann, man aber trotzdem bestimmte Eigenschaften testen möchte. Zum Beispiel könnte man an der durchschnittlichen Anzahl der primären C-Atome, das sind die C-Atome, die genau eine Bindung zu einem weiteren C-Atom besitzen, bei Alkanen aus 60 C-Atomen interessiert sein. Alle Isomere von $C_{60}H_{122}$ durchzuprobieren ist wegen der großen Anzahl nicht möglich.

Neben dieser theoretischen Fragestellung nach der durchschnittlichen Anzahl der primären C-Atome gibt es durchaus noch ernsthaftere Anwendungen. So gibt es zum Beispiel Methoden, um aus der Struktur eines Moleküls vorherzusagen, wie gut es als Medikament gegen bestimmt Erreger geeignet ist. Da das reale Erzeugen von chemischen Verbindungen sehr langwierig und kostspielig ist, macht es

Sinn, nur aussichtsreiche Kandidaten zu erzeugen. Um diese aussichtsreichen Kandidaten mit dem Computer zu finden, konstruiert man entweder alle theoretischen Möglichkeiten oder falls dies nicht machbar ist, konstruiert man zufällig Beispiele und testet sie auf ihre Nützlichkeit.

Wie erzeugt man nun die Isomere der Alkane zufällig? Um die Gleichverteilung sicherzustellen ordnet man jedem Isomer eine Zahl zwischen 0 und $\kappa(n) - 1$ zu. Die Umwandlung einer Zahl aus diesem Intervall in Alkan oder einen Wurzelbaum nennt man *unrank* bzw. die umgekehrte Richtung *rank*. Um die *unrank*-Funktion möglichst effizient ausführen zu können benötigt man die Anzahl der Wurzelbäume, aufgeschlüsselt nach der Anzahl der Knoten und nach der Höhe, und die Anzahl der Alkane, aufgeschlüsselt nach der Anzahl der Knoten und nach der Länge der längsten Kette. Das generelle Vorgehen

5 Allgemeine Programme zum Erzeugen von Strukturisomeren

Das Phänomen der Strukturisomerie tritt natürlich nicht nur bei den Alkanen auf. Die hier präsentierten Methoden kann man immerhin noch auf Molekülklassen ausdehnen, die den Alkanen recht ähnlich sind. Da gibt es zum Beispiel die Klasse der **Alkene**, das sind Moleküle mit Summenformel C_nH_{2n} und einer Doppelbindung, oder die Klasse der **Alkine**, das sind Moleküle mit Summenformel C_nH_{2n-2} mit einer Dreifachbindung. Die entsprechenden Programme zu beiden Molekülklassen wurden im Rahmen eines Softwarepraktikums an der Universität Bayreuth implementiert.

Möchte man nun jedoch die Isomere von anderen Molekülen, die den Alkanen nicht ähnlich sind, konstruieren sind kompliziertere mathematische Algorithmen notwendig. Im Rahmen dieses Artikels können wir nur die Stichworte **ordnungstreu** Erzeugen und **Homomorphieprinzip** angeben und den Leser recht herzlich einladen an der Universität Bayreuth Mathematik zu studieren oder einen Blick in die weiterführende Literatur zu werfen. Falls man jedoch nur an den Isomeren an sich, und nicht an den Details wie man sie mit dem Computer generiert, interessiert ist, braucht man sich nicht mit den mathematischen Hintergründen zu beschäftigen, sondern kann die existierenden Programme einfach benutzen. Ein sehr allgemeines und schnelles Programm zur Generierung von Isomeren ist das Programm MOLGEN, welches vom Lehrstuhl II für Mathematik an der Universität Bayreuth entwickelt wurde. Unter der Internetadresse <http://unimolis.uni-bayreuth.de/molis/> existiert mit MOLIS ein Online Lernprogramm für Schüler zum Thema Isomerie.

Wir schließen mit einer kleinen Anekdote. Die genaue Art der Verknüpfung von Benzol (C_6H_6) blieb lange Zeit eine offene Frage. Der Chemiker August Friedrich Kekulé (1829-1896) berichtete davon wie er im Halbschlaf Wasserstoff- und Koh-

lenstoffatome vor seinen Augen hat tanzen sehen. In diesem Traum erschien ihm auch das alte, alchemistische Symbol der Ourobourosschlange, die sich in den eigenen Schwanz beißt, und so zeichnete er die Strukturformel aus Abbildung 10. Es sei dem Leser überlassen, mit Hilfe des genannten Programmes, herauszufinden wie viele Isomere es von C_6H_6 gibt.

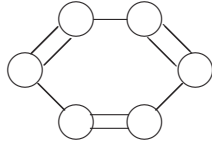


Abbildung 10. Ringstruktur des Benzols (C_6H_6).