

# Strukturisomere der Alkane

## Zusammenfassung

Bei Alkanen tritt das Phänomen der Strukturisomerie auf. In diesem Artikel werden auf hoffentlich für Oberstufenschüler verständlichem Niveau Algorithmen beschrieben, mit denen die Anzahl der Isomere berechnet werden - bzw. alle Isomere eines Alkans auf dem Bildschirm dargestellt werden können.

## 1. Einführung

Kohlenwasserstoffverbindungen spielen eine wichtige Rolle in der organischen Chemie. Eine besondere Klasse von Kohlenwasserstoffen sind die Alkane. Sie besitzen die allgemeine Summenformel  $C_nH_{2n+2}$ . Wegen der Vierbindigkeit eines Kohlenstoffatoms in Alkanen besitzt ein Alkan mit  $n$  Kohlenstoffatomen immer  $2n+2$  Wasserstoffatome.

Dabei kann es jedoch vorkommen, dass nicht alle Moleküle mit der gleichen Summenformel die gleiche Atomanordnung besitzen, d. h. die Atome können unterschiedlich miteinander verknüpft sein. Dieses Phänomen bezeichnet man als Strukturisomerie (oder einfach nur als Isomerie). Isomere Verbindungen besitzen daher die gleiche Summenformel aber verschiedene Strukturformeln.

Alkane mit der Summenformel  $C_5H_{12}$  können beispielsweise auf verschiedene Art und Weise miteinander verknüpft sein. In folgenden Molekülen sind der Einfachheit halber alle Wasserstoffatome weggelassen.

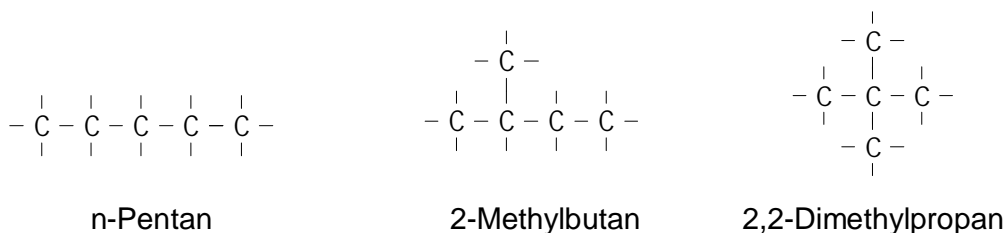


Abbildung 1: Strukturisomere von  $C_5H_{12}$

Da alle Kohlenstoffatome in Alkanen vierbindig sind, kann man zur Vereinfachung alle Bindungen zu den Wasserstoffatomen weglassen, da die anderen nicht dargestellten Bindungen der Kohlenstoffatome mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind. Die Strukturisomere von  $C_5H_{12}$  lassen sich daher folgendermaßen darstellen:

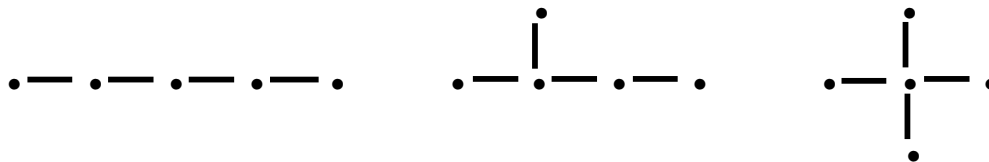


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der Strukturisomere von  $C_5H_{12}$

Bei den Strukturisomeren handelt es sich nicht nur um eine theoretische Spielerei, sondern auch die physikalischen Eigenschaften der Isomere sind verschieden. Es handelt sich also

tatsächlich um unterschiedliche Verbindungen, die aufgrund ihrer verschiedener physikalischen Eigenschaften bei kleineren Alkanen voneinander getrennt werden können.

Isomeres	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C
n-Pentan	-129,7	36
2-Methylbutan	-158,6	27,9
2,2-Dimethylpropan	-20	9,5

Tabelle 1: Schmelz- und Siedepunkte der Isomeren von C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>

An dieser Stelle schließt sich die Fragestellung an, wie viele Isomere es bei einem bestimmten Alkan gibt. Gibt es eine Möglichkeit, alle möglichen Isomere zu finden? Leider gibt es keine einfache Formel, mit der die Isomerenzahl berechnet werden kann. Folgende Tabelle enthält die Isomerenzahlen der ersten 40 Alkane.

A(n) bezeichnet die Anzahl der Isomere beim Alkan C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>

n	A(n)	n	A(n)	n	A(n)	n	A(n)
1	1	11	159	21	910.726	31	10.660.307.791
2	1	12	355	22	2.278.658	32	27.711.253.769
3	1	13	802	23	5.731.580	33	72.214.088.660
4	2	14	1.858	24	14.490.245	34	188.626.236.139
5	3	15	4.347	25	36.797.588	35	493.782.952.902
6	5	16	10.359	26	93.839.412	36	1.295.297.588.128
7	9	17	24.894	27	240.215.803	37	3.404.490.780.161
8	18	18	60.523	28	617.105.614	38	8.964.747.474.595
9	35	19	148.284	29	1.590.507.121	39	23.647.478.933.969
10	75	20	366.319	30	4.111.846.763	40	62.481.801.147.341

Tabelle 2: Anzahl der Isomere der ersten 40 Alkane

Es gibt jedoch eine Möglichkeit, mit einem Algorithmus die Isomeren von beliebig großen Alkanen zu bestimmen.

## 2. Systematische Bestimmung der Isomere

Zunächst soll gezeigt werden, wie man systematisch alle Isomere eines bestimmten Alkans bestimmen kann, ohne dass man ein Isomer vergessen hat und ohne dass man aus Versehen ein Isomer doppelt erfasst hat. Die hier dargestellte Vorgehensweise erscheint auf den ersten Blick viel zu kompliziert und umständlich, wenn man sie auf relativ kleine Alkane bezieht. Wenn man diese Methode jedoch auf größere Alkane anwendet, kann man sicher sein, wirklich alle Isomere erfasst zu haben und auch kein Isomer mehrfach konstruiert zu haben. Im folgenden Beispiel sind zwei Moleküle aufgeführt, die absolut identisch sind, denen man es aber auf den ersten Blick nicht ansieht:

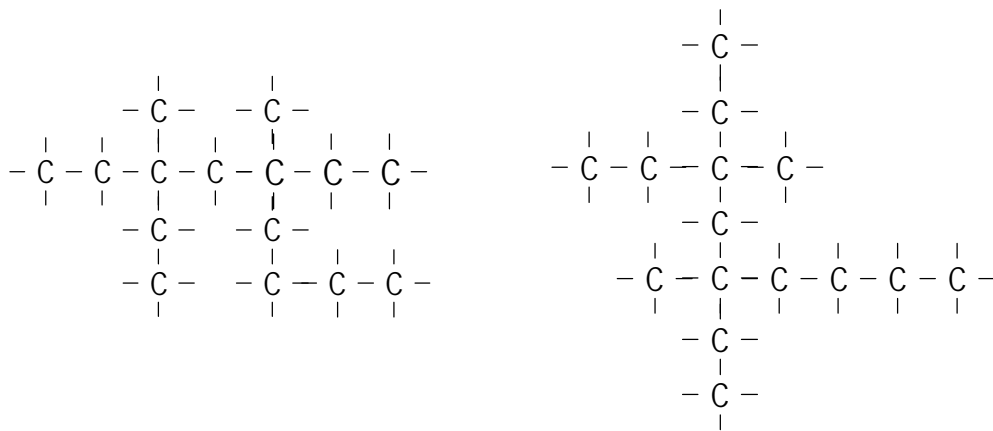


Abbildung 3: Zwei identische Verbindungen (3,5-Diethyl-3,5-Dimethylnonan)

In der folgenden Darstellung ist jeweils eine längste Alkankette eingerahmt. In beiden Fällen besteht sie aus jeweils neun Kohlenstoffatomen.

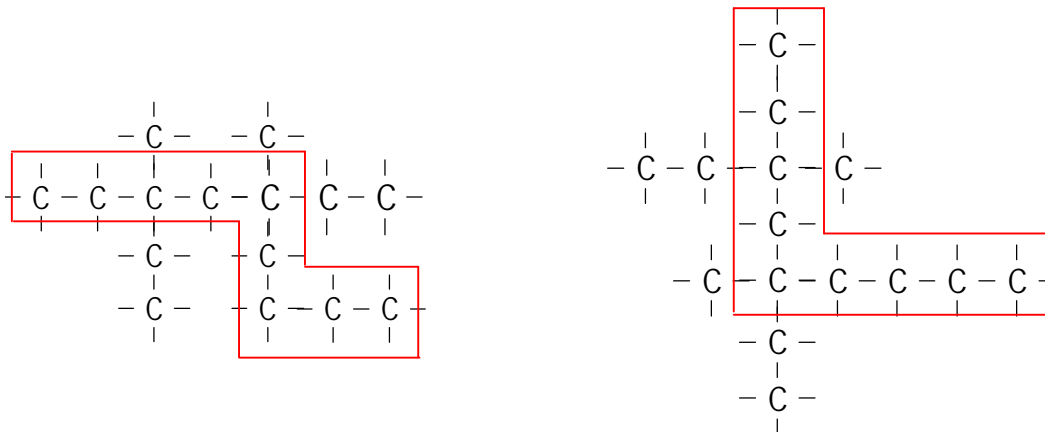


Abbildung 4: Kennzeichnung der jeweils längsten Kohlenstoffkette

Die längste Kohlenstoffkette hätte in beiden Fällen auch anders gewählt werden können. Da alle Bindungswinkel jedoch  $109,5^\circ$  betragen, wären die entstandenen längsten Ketten mit den hier gewählten identisch.

Um zu erkennen, dass beide Moleküle identisch sind, sucht man jeweils das Zentrum des Moleküls. Mit diesem ist lediglich die Mitte der längsten Kohlenstoffkette gemeint, hier also das jeweils fünfte Kohlenstoffatom der eingerahmten Hauptkette.

An diesem fünften Kohlenstoffatom hängen vier Äste:

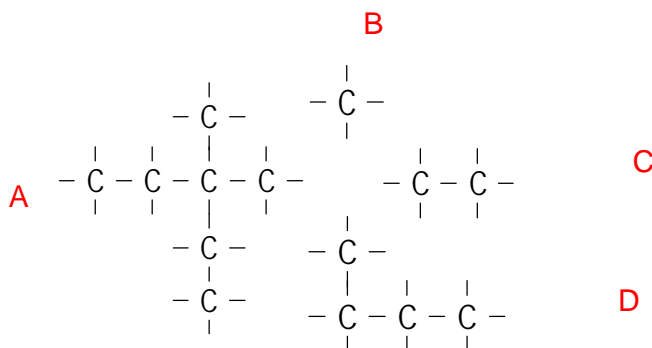


Abbildung 5: Die vier Äste am Zentrum vom ersten Molekül

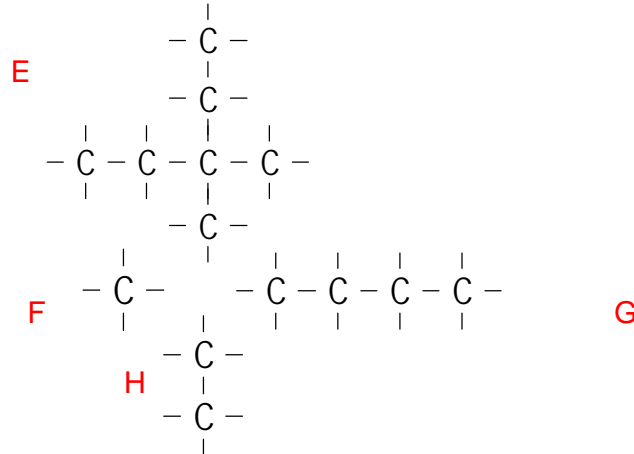
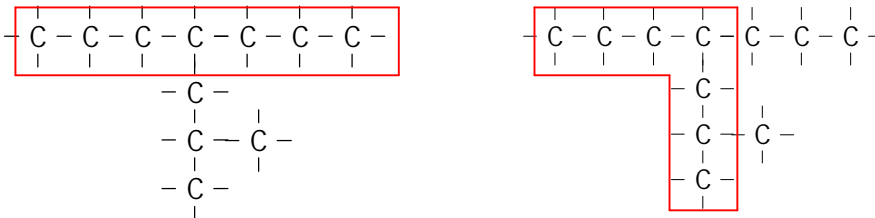


Abbildung 6: Die vier Äste am Zentrum vom zweiten Molekül

Da alle Winkel an einem Kohlenstoffatom in einem Alkan  $109,5^\circ$  betragen, ist Ast A identisch mit Ast E, Ast B identisch mit Ast F, Ast C identisch mit Ast H und Ast D identisch mit Ast G. Damit stellen die beiden abgebildeten Alkane tatsächlich dieselbe Verbindung dar.

Die IUPAC-Nomenklatur für Alkane ist so entwickelt worden, dass zwei identische Moleküle immer den gleichen Namen erhalten, gleichgültig, wie sie gezeichnet sind. Wie das folgende Beispiel zeigt, ist dies nicht immer ganz einfach:



In diesem Molekül gibt es zwei Möglichkeiten, eine längste Kette zu bilden. Je nach Wahl wird dieses Molekül unterschiedlich bezeichnet.

Bei der Wahl der Hauptkette wie im linken Molekül ergibt sich die Bezeichnung: 4-(2-Methylpropyl)-heptan.

Bei der Wahl der Hauptkette wie im rechten Molekül ergibt sich für dasselbe Molekül die Bezeichnung: 2-Methyl-4-propylnonan.

Damit aber identische Moleküle immer den gleichen Namen erhalten, wurde von der IUPAC festgelegt, immer diese Hauptkette auszuwählen, bei der möglichst wenige Klammern vorkommen.

Dadurch ist nur die Bezeichnung 2-Methyl-4-propylnonan korrekt.

Um aber einen Algorithmus zu entwickeln, der auch bei großen Molekülen systematisch alle Isomeren eines Alkans findet und alle Dopplungen vermeidet, wird hier folgende Vorgehensweise gewählt:

Zunächst soll sie am Beispiel von  $C_6H_{14}$  erläutert werden. Anschließend wird gezeigt werden, wie diese Vorgehensweise mit einem PC-Programm durchgeführt werden kann.

## (a) Systematisches Auffinden aller Isomere von Hexan

### 1. Schritt: Verzweigungsmöglichkeiten an einem Kohlenstoffatom

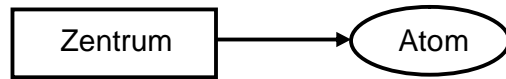


Abbildung 7: Systematik der Verzweigungsmöglichkeiten

Im ersten Schritt untersucht man die möglichen Verästelungen vom Zentrum eines Alkanmoleküls aus, wobei der Begriff „Zentrum“ im Einzelfall später erläutert wird. Hier genügt es zu wissen, dass das Zentrum sich irgendwo in der Mitte der längsten Alkankette befindet. Erreicht man von dort kommend ein Atom, dann gibt es folgende Möglichkeiten:

Dieses Atom kann entweder ein Wasserstoffatom H sein, oder ein weiteres C-Atom, dass wieder durch einen Punkt verdeutlicht werden soll: Atom: H oder •.

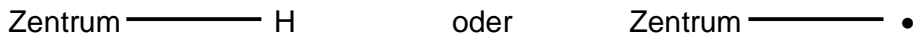


Abbildung 8: Anhängen eines Atoms an das Zentrum

Von besonderem Interesse ist hier das C-Atom, da es von dort aus zu weiteren Verzweigungen kommen kann. Dieses C-Atom hängt unmittelbar am Zentrum. Wir fassen diese beiden Möglichkeiten zu einer Menge  $E_1$  (Ebene 1 umfasst alle diejenigen Möglichkeiten, deren C-Atome maximal ein Atom weit vom Zentrum entfernt sind) zusammen:

$$E_1 = \{H; \bullet\}.$$

Wie erhält man mit Hilfe von  $E_1$  Ebene 2 ( $E_2$ ), also alle Möglichkeiten, die es gibt, Äste an das Zentrum anzufügen (falls möglich), so dass alle C-Atome der Ebene 2 maximal zwei Atome vom Zentrum entfernt sind?

Da am C-Atom der Ebene 1 bereits ein Bindungsarm zum Zentrum belegt ist, gibt es nur noch drei weitere Bindungsarme, die mit Atomen belegt werden können. Da alle Möglichkeiten mit maximalem Abstand von zwei Atomen gesucht werden, sind in  $E_2$  natürlich die Möglichkeiten von  $E_1$  enthalten. Zusätzlich gibt es noch folgende Möglichkeiten:

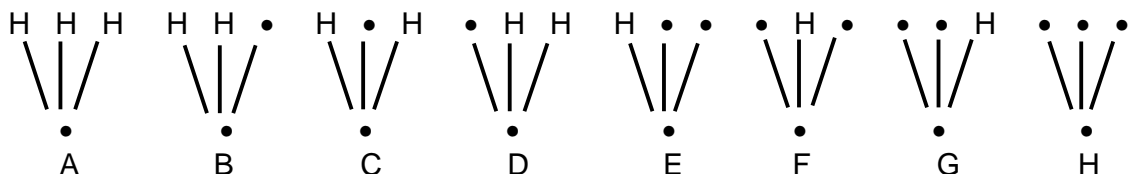


Abbildung 9: Möglichkeiten der Verzweigungen bei Ästen mit einer Länge von maximal zwei Kohlenstoffatomen

Ast A ist aber bereits in  $E_1$  (•) enthalten, kann also entfallen.

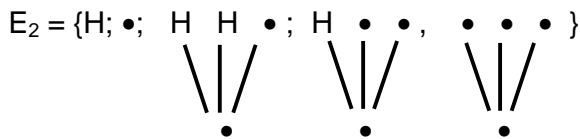
Wegen der freien Drehbarkeit von Einfachbindungen sind die Äste B, C und D identisch (isomorph), ebenso die Äste E, F und G.

Damit in Zukunft solche Mehrfachzählungen entfallen, wird vereinbart, dass bei isomorphen Ästen immer derjenige Ast ausgewählt wird, bei dem mit den Wasserstoffatomen (von links) begonnen wird (falls vorhanden).

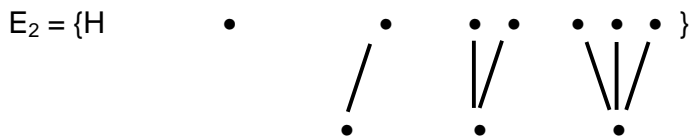
Von den Ästen B, C und D wird also hier Ast B als einzigen Vertreter ausgewählt.

Von den Ästen E, F und G wird Ast E als Vertreter ausgewählt.

Dadurch enthält  $E_2$  noch folgende Äste:



Zur einfacheren Darstellung werden die Wasserstoffatome und die dazugehörigen Äste einfach weggelassen (bis auf das erste Element, da dort sonst gar nichts mehr stehen würde):



(Ast 1) (Ast 2) (Ast 3) (Ast 4) (Ast 5)

In  $E_2$  sind die ersten beiden Elemente genau ein C-Atom vom Zentrum entfernt und die Elemente drei bis fünf genau zwei C-Atome vom Zentrum entfernt.

Da Hexan aus sechs Kohlenstoffatomen besteht und vom Zentrum des Moleküls aus in jeder Richtung drei Kohlenstoffatome angefügt werden können, benötigen wir für die Isomere von Hexan auch noch  $E_3$  (maximal drei Kohlenstoffatome vom Zentrum entfernt).

Dazu wählt man folgende Vorgehensweise, um tatsächlich einmal alle Möglichkeiten zu erfassen und zum Zweiten auch kein Molekül doppelt aufzuführen:

Da  $E_3$  alle Möglichkeiten enthält, Äste an das Zentrum anzufügen (falls möglich), so dass alle C-Atome der Ebene 3 maximal drei Atome vom Zentrum entfernt sind, ist die Konstruktion von  $E_3$  mithilfe von  $E_2$  möglich. Es wird ein neues C-Atom eingefügt, das unmittelbar am Zentrum sitzt:

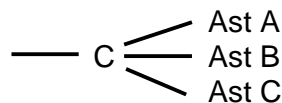


Abbildung 10: Mögliche Verzweigungen an einem Kohlenstoffatom

An diese drei neu entstandenen Äste werden die fünf möglichen Äste der Ebene 2 angefügt. Insgesamt gibt es dafür  $5^3 = 125$  Möglichkeiten, von denen aber einige uninteressant sind.

1. Die drei Äste dürfen nicht alle aus den ersten beiden Elementen von  $E_2$  bestehen, da sonst kein Ast mit drei Kohlenstoffatomen entstehen würde.

Beispiel: Ast A = H, Ast B = H und Ast C = •.

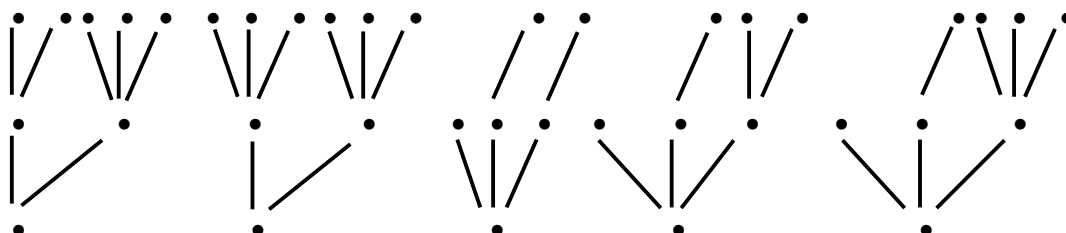
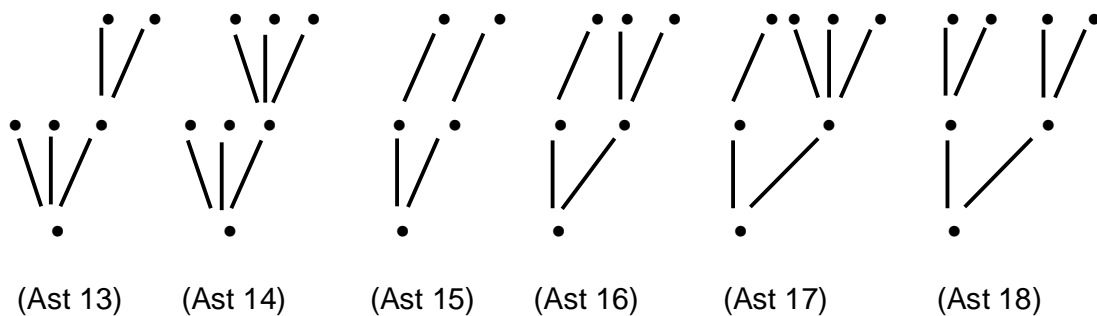
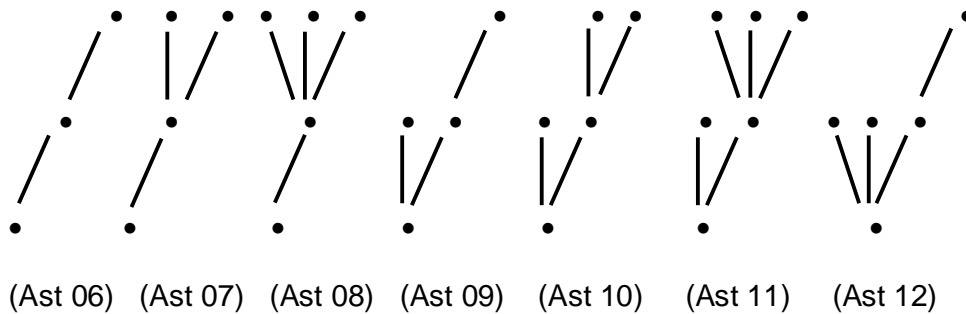
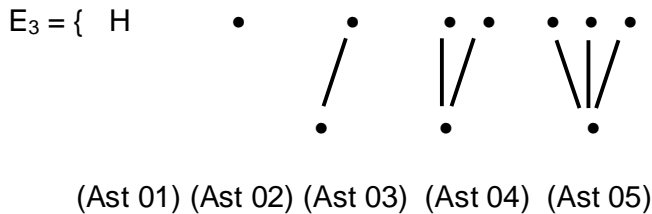
Der daraus resultierende Ast ist identisch mit dem dritten Element von E<sub>2</sub> (Ast 3).

Daher muss mindestens einer der drei Äste aus einem der Elemente drei bis fünf aus E<sub>2</sub> bestehen, da nur diese auch tatsächlich eine Länge von zwei C-Atome besitzen.

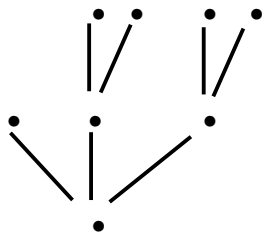
2. Wegen der freien Drehbarkeit der Einfachbindungen sind z. B. folgende Kombinationen identisch (isomorph): (Ast A = **H**, Ast B = **H**, Ast C = •) ist isomorph zu (Ast A = **H**, Ast B = •, Ast C = **H**).

Diese Dopplungen können vermieden werden, wenn die fünf Elemente beim Einsetzen in die drei Äste aufsteigend verwendet werden, d. h. also immer Element 1 (H) vor Element 2 (•), Element 2 vor Element 3, usw.

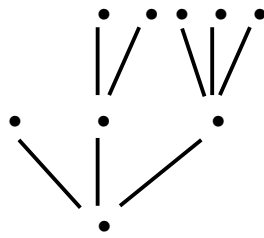
Auf diese Art und Weise ergeben sich für E<sub>3</sub> folgende Äste (die Äste aus E<sub>2</sub> können auch hier wieder in E<sub>3</sub> übernommen werden, da auch sie „maximal 3 Atome“ vom Zentrum entfernt sind):



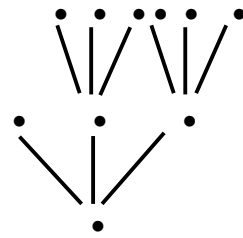
(Ast 19)



(Ast 20)

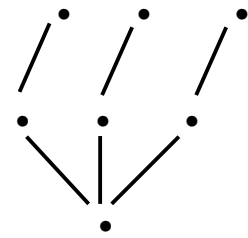


(Ast 21)



(Ast 22)

(Ast 23)

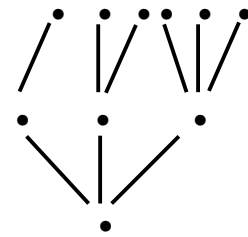
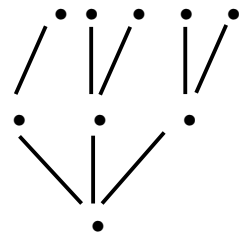
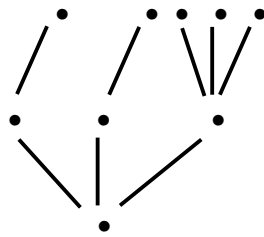
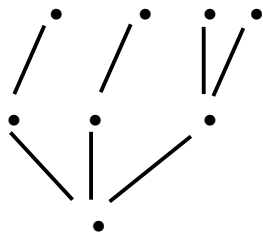


(Ast 24)

(Ast 25)

(Ast 26)

(Ast 27)

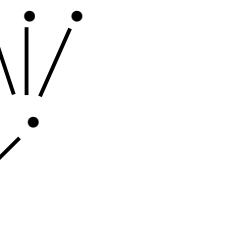
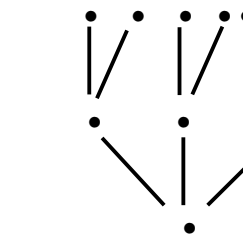
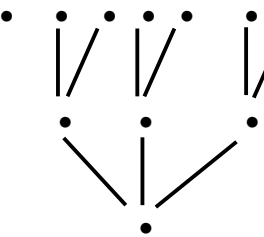
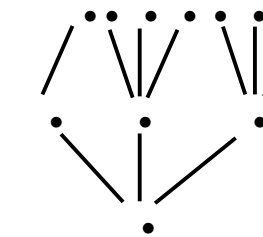


(Ast 28)

(Ast 29)

(Ast 30)

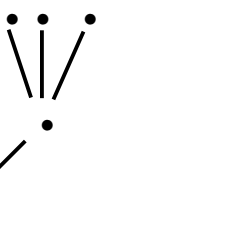
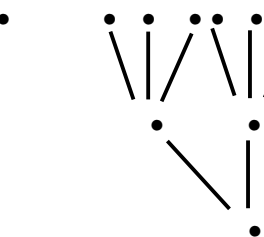
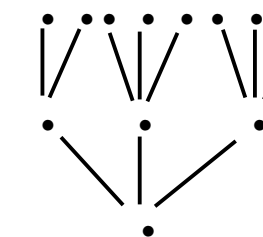
(Ast 31)



(Ast 32)

(Ast 33)

(Ast 34)



(Ast 35)

(Ast 36)

}

Diese 36 Äste sind alle Möglichkeiten, Alkanreste zu bilden, deren maximale Länge höchstens aus drei Kohlenstoffatomen bestehen.

## 2. Schritt: Bildung aller Isomeren eines Alkans

Im untersuchten Beispiel sollen systematisch alle Isomere von Hexan gefunden werden. Da Hexan sechs Kohlenstoffatome besitzt, besteht die längste gerade Kette aller möglichen



Isomeren aus maximal sechs Kohlenstoffatomen, die längste Kette kann also auch kürzer sein. Diese Fälle müssen alle systematisch untersucht werden:

### (1) Längste Kohlenstoffkette besteht aus 1 Kohlenstoffatom

Vollständige Liste aller Alkane, deren maximale Kohlenstoffkette aus genau einem Kohlenstoffatom besteht:

$L_1 = \{ \bullet \}$   $L_1$  besitzt ein Element

### (2) Längste Kohlenstoffkette besteht aus 2 Kohlenstoffatomen

Vollständige Liste aller Alkane, deren maximale Kohlenstoffkette aus genau zwei Kohlenstoffatomen besteht:

$L_2 = \{ \bullet \text{---} \bullet \}$   $L_2$  besitzt ein Element

### (3) Längste Kohlenstoffkette besteht aus 3 Kohlenstoffatomen

In der beschriebenen Vorgehensweise (1. Schritt) wird zunächst das Zentrum des Alkans gesucht. Bei einem Alkan, deren längste Kette aus drei Kohlenstoffatomen besteht, ist das Zentrum ein Kohlenstoffatom (das 2. Kohlenstoffatom der Hauptkette):

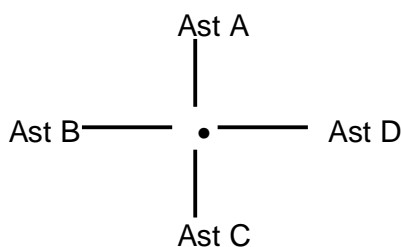
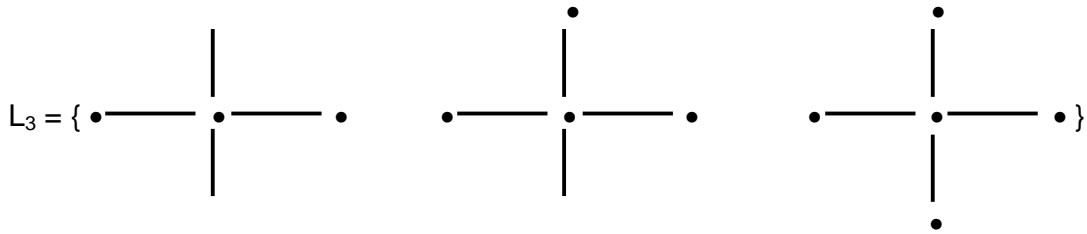


Abbildung 11: Verzweigungsmöglichkeiten an einem Kohlenstoffatom

Um nun alle Alkane zu erhalten, deren längste Kette aus drei Kohlenstoffatomen bestehen, müssen an dieses Zentrum Äste angehängt werden, deren maximale Länge aus einem Kohlenstoffatom besteht, denn sonst würde die längste Kohlenstoffkette größer als drei werden. Daher müssen an das zentrale Kohlenstoffatom Äste aus  $E_1$  angefügt werden.  $E_1$  besitzt die Elemente H (Länge 0) und  $\bullet$  (Länge 1). Daher müssen bei der Auswahl der Äste mindestens zwei von ihnen aus Kohlenstoffatomen  $\bullet$  bestehen, denn sonst wäre die längste Kohlenstoffkette kürzer als drei Atome.

Folgende drei Möglichkeiten sind denkbar:  $2 \times \mathbf{H} + 2 \times \bullet$ ,  $1 \times \mathbf{H} + 3 \times \bullet$  sowie  $4 \times \bullet$ .

Vollständige Liste aller Alkane, deren maximale Kohlenstoffkette aus genau drei Kohlenstoffatomen besteht:



#### (4) Längste Kohlenstoffkette besteht aus 4 Kohlenstoffatomen

Auch hier wird zunächst wieder das Zentrum des Moleküls bestimmt. Da die längste Kohlenstoffkette nun aber geradzahlig ist, ist das Zentrum genau zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Die Mitte einer geradzahlig Kohlenstoffkette wird daher als die kovalente Bindung zwischen den beiden mittleren Kohlenstoffatomen definiert:

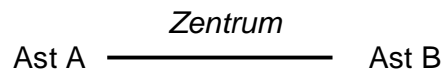
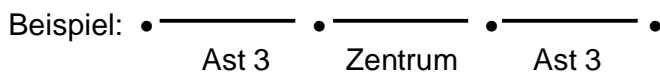


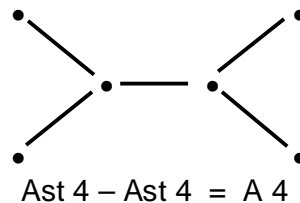
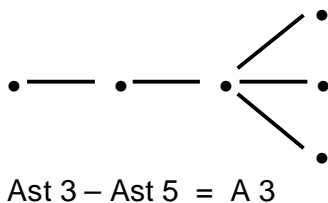
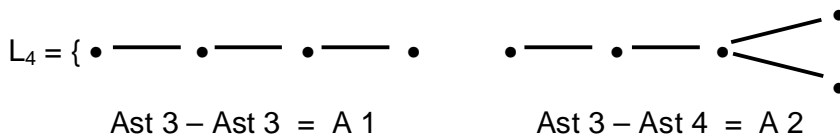
Abbildung 12: Verzweigungsmöglichkeiten bei einem Alkan mit geradzahlig längster Kohlenstoffkette

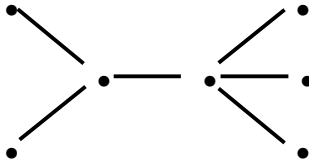
Um nun alle möglichen Alkane mit der längsten Kohlenstoffkette von vier Atomen zu erhalten, brauchen für die Äste A und B hier jeweils nur solche Äste eingesetzt zu werden, die eine Länge von genau zwei Kohlenstoffatomen besitzen. Dazu kann  $E_2$  verwendet werden.

In  $E_2$  besitzen aber die ersten beiden Äste eine Länge von weniger als zwei Kohlenstoffatomen, daher können hier nur die Äste 3 bis 5 verwendet werden. Wegen zu vermeidender Dopplungen sind auch hier z. B. die Kombinationen (Ast 3 – Ast 4) und (Ast 4 – Ast 3) identisch und dürfen daher nur einmal berücksichtigt werden. Für  $L_4$  gibt es daher folgende Kombinationsmöglichkeiten: (Ast 3 – Ast 3), (Ast 3 – Ast 4), (Ast 3 – Ast 5), (Ast 4 – Ast 4), (Ast 4 – Ast 5) und (Ast 5 – Ast 5):

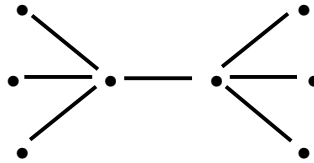


Vollständige Liste:





Ast 4 – Ast 5 = A 5



Ast 5 – Ast 5 = A 6 }

$L_4$  besitzt 6 Elemente, d. h. es gibt genau 6 verschiedene Alkane, deren längste Kette aus 4 Kohlenstoffatomen besteht.

### (5) Längste Kohlenstoffkette besteht aus 5 Kohlenstoffatomen

Da 5 eine ungerade Zahl ist, besteht das Zentrum wieder aus einem Kohlenstoffatom. Die Vorgehensweise ist nun ganz analog zu der Vorgehensweise bei  $L_3$ . Wie in Abbildung 11 ersichtlich ist, müssen auch hier wieder vier Äste an das zentrale Kohlenstoffatom angefügt werden. Hier müssen aber mindestens zwei Äste dabei sein, deren Länge genau aus zwei Kohlenstoffatomen bestehen, denn sonst könnte die längste Kette nicht aus fünf Kohlenstoffatomen bestehen.

Diese Äste müssen daher aus  $E_2$  entnommen werden.

Da in  $E_2$  ab Ast 3 alle folgenden Äste mindestens zwei Kohlenstoffatome besitzen, müssen wieder mindestens zwei Äste ab Ast 3 verwendet werden, die anderen beiden können beliebig gewählt werden. Wegen der Vermeidung von Dopplungen werden auch hier die Äste wieder in aufsteigender Reihenfolge verwendet. Unten wird eine Liste aller möglichen Alkane angegeben, wobei die Bezeichnung 1-1-3-3 bedeuten soll, dass zweimal Ast 1 und zweimal Ast 3 an das zentrale Kohlenstoffatom angehängt werden:

$L_5 = \{ 1-1-3-3, 1-2-3-3, 1-3-3-3, 2-2-3-3, 2-3-3-3, 3-3-3-3, 1-1-3-4, 1-2-3-4, 1-3-3-4, 2-2-3-4, 2-3-3-4, 3-3-3-4, 1-1-4-4, 1-2-4-4, 1-3-4-4, 1-4-4-4, 2-2-4-4, 2-3-4-4, 2-4-4-4, 3-3-4-4, 3-4-4-4, 4-4-4-4, 1-1-3-5, 1-2-3-5, 1-3-3-5, 2-2-3-5, 2-3-3-5, 3-3-3-5, 1-1-4-5, 1-2-4-5, 1-3-4-5, 1-4-4-5, 2-2-4-5, 2-3-4-5, 2-4-4-5, 3-3-4-5, 3-4-4-5, 4-4-4-5, 1-1-5-5, 1-2-5-5, 1-3-5-5, 1-4-5-5, 1-5-5-5, 2-2-5-5, 2-3-5-5, 2-4-5-5, 2-5-5-5, 3-3-5-5, 3-4-5-5, 3-5-5-5, 4-4-5-5, 4-5-5-5, 5-5-5-5 \}$

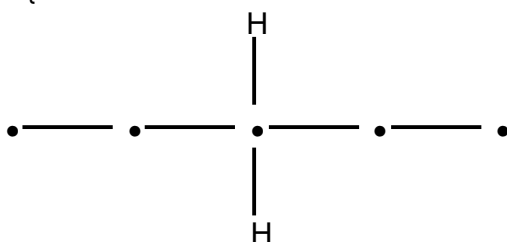
$L_5$  besitzt 53 Elemente, d. h. es gibt 53 mögliche Alkane, deren längste Kette aus fünf Kohlenstoffatomen bestehen.

Die Zahl 53 kann mit Hilfe kombinatorischer Methoden berechnet werden, die Rechnung ist

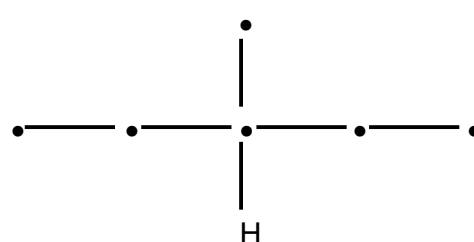
aber an dieser Stelle nicht relevant  $(53 = \binom{5+4-1}{4} - \binom{2+4-1}{4} - \binom{2+3-1}{3} \cdot \binom{3}{1})$ .

Alle 53 Alkane zu zeichnen ist sehr langatmig. Daher beschränken wir uns hier auf die ersten 8:

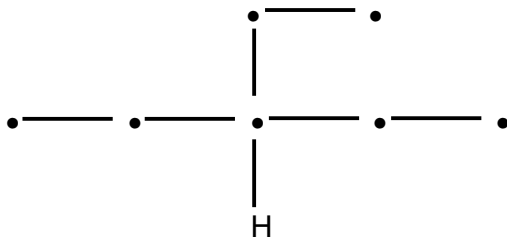
$L_5 = \{ 1-1-3-3:$



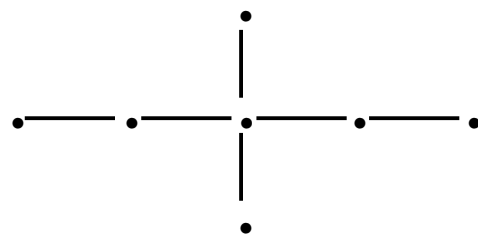
$1-2-3-3$



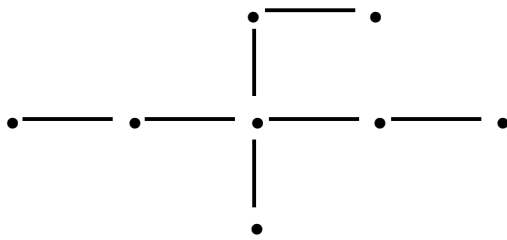
1-3-3-3:



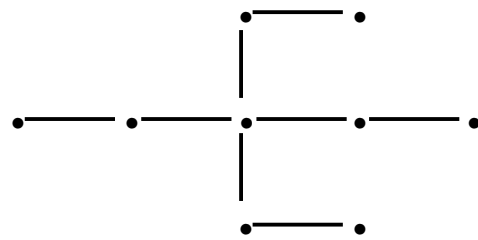
2-2-3-3:



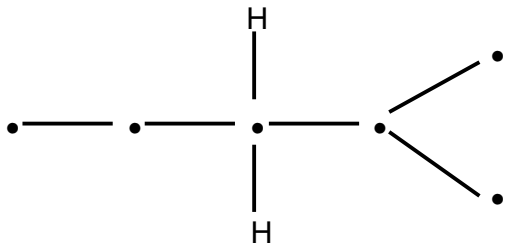
2-3-3-3:



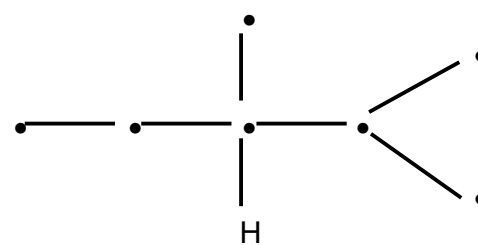
3-3-3-3:



1-1-3-4:



1-2-3-4:



..... }

## (6) Längste Kohlenstoffkette besteht aus 6 Kohlenstoffatomen

Da 6 eine gerade Zahl ist, besteht das Zentrum wieder aus einer kovalenten Bildung gemäß Abbildung 12.

An diese Bindung müssen nun auf beiden Seiten alle möglichen Äste angehängt werden, deren Länge aus genau drei Kohlenstoffatomen bestehen. Diese werden aus  $E_3$  entnommen.  $E_3$  enthält 36 Elemente, aber erst die Elemente ab Ast 06 besitzen eine Länge von genau drei Kohlenstoffatomen. Daher dürfen nur diese verwendet werden.  $L_6$  besitzt daher alle Möglichkeiten, zwei Elemente der Äste 06 bis 36 in aufsteigender Reihenfolge auszuwählen:

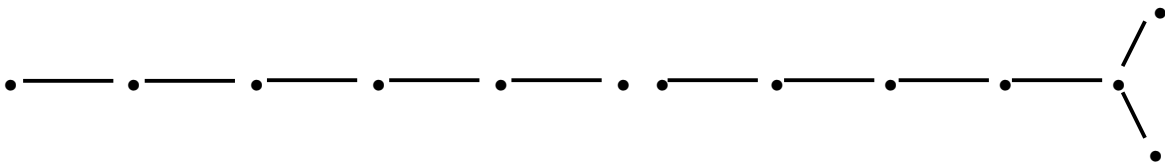
$$L_6 = \{06-06, 06-07, 06-08, \dots, 06-36, 07-07, 07-08, \dots, 07-36, \dots, 36-36\}$$

$L_6$  besitzt insgesamt 496 Elemente ( $496 = 31 + 30 + 29 + \dots + 1$ ).

Auch hier werden wieder beispielhaft nur die ersten vier Alkane aufgezeichnet:

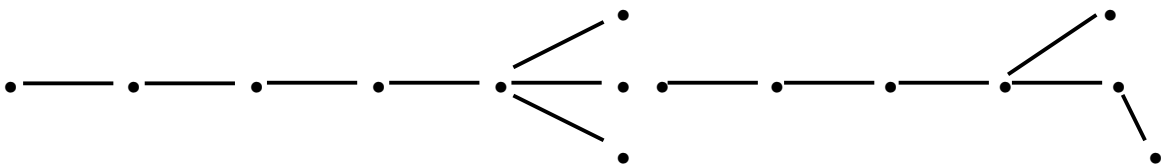
06-06

06-07



06-08

06-09



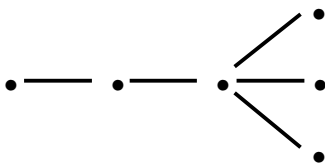
### Isomere von Hexan

Um alle Isomere von Hexan zu finden, haben wir alle nötigen Vorarbeiten geleistet, denn die längste Kette kann maximal aus sechs Kohlenstoffatomen bestehen.

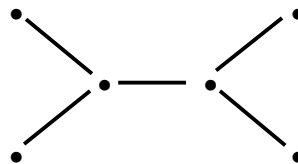
Bei  $C_6H_{14}$  besitzen aber alle Isomere genau sechs Kohlenstoffatome. Daher müssen die Mengen  $L_1$  bis  $L_6$  nach solchen Alkanen durchsucht werden, die genau sechs Kohlenstoffatome besitzen.

$L_1$ ,  $L_2$  und  $L_3$  besitzen nur Alkane mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen.

$L_4$  besitzt zwei Alkane mit sechs Kohlenstoffatomen: A 3 und A 4:



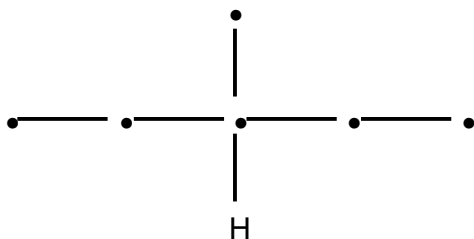
2,2-Dimethylbutan



2,3-Dimethylbutan

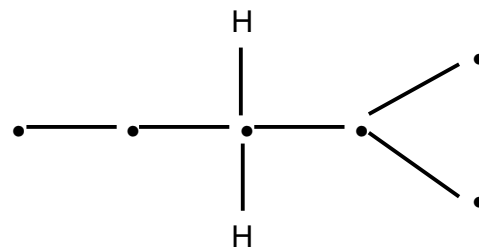
$L_5$  besitzt ebenfalls zwei Alkane mit sechs Kohlenstoffatomen: 1-2-3-3 und 1-1-3-4:

1-2-3-3



3-Methylpentan

1-1-3-4



2-Methylpentan

L<sub>6</sub> besitzt nur ein Alkan mit sechs Kohlenstoffatomen: 06-06:



n-Hexan

Damit sind alle fünf Isomere des Hexans gefunden.

## Höhere Alkane

Die hier aufgezeigte Vorgehensweise funktioniert auch für höhere Alkane. Sie ist für Hexan sicherlich umständlich, besitzt aber eine Systematik, die auch auf höhere Alkane angewendet werden kann.

Will man z. B. alle Isomere von Eicosan (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) bestimmen, benötigt man zunächst eine Liste E<sub>1</sub> bis E<sub>10</sub> von allen möglichen Alkanästen mit der jeweiligen längsten Kohlenstoffkette. Genau wie bei Hexan werden nun alle möglichen Alkane der Reihe nach von L<sub>1</sub> bis L<sub>20</sub> gebildet, wobei die Ziffer immer die längste Alkankette im Molekül angibt. Dabei kann man genau so verfahren, wie bei Hexan angegeben.

Zum Schluss müssen nur noch diejenigen Alkane herausgefunden werden, die genau 20 Kohlenstoffatome besitzen. Da Eicosan bereits 366.319 Isomere besitzt, wird man durch Probieren sicherlich niemals alle Isomere finden können.

## 3. Umsetzung in einem Computerprogramm

Computer arbeiten intern nur mit Zahlen. Daher müssen alle Äste, Listen und Algorithmen in Zahlen „codiert“ werden, mit denen der Computer etwas anfangen kann. An dieser Stelle soll nicht das komplette Programm erläutert werden, sondern lediglich die prinzipielle Vorgehensweise. Geschickte Programmierer sind dann in der Lage, das beschriebene Verfahren in ein Computerprogramm umzusetzen.

Die Vorgehensweise wird in drei Schritten beschrieben: Abspeicherung der Äste mit Zahlencodes, Bildung von Alkanen anhand von Beispielen und deren Erweiterung auf allgemeine Alkane.

### 1. Schritt: Abspeicherung der Äste mit Zahlencodes

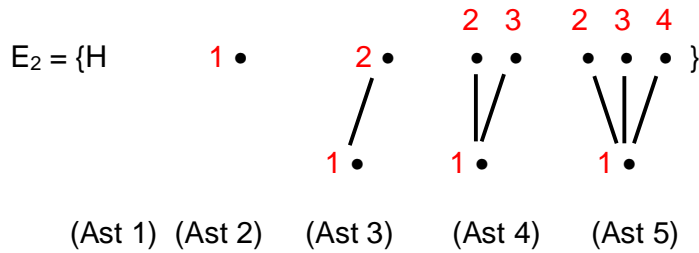
Wie oben beschrieben, werden auch hier lediglich die Kohlenstoffatome zur Abspeicherung verwendet, da aus der Vierbindigkeit eines Kohlenstoffatoms in einem Alkan die Wasserstoffatome eindeutig festgelegt sind.

Zunächst müssen alle beschriebenen Äste zahlenmäßig erfasst werden. Dabei müssen folgende Informationen enthalten sein:

- die Anzahl der Kohlenstoffatome im jeweiligen Ast
- die Verknüpfung der Kohlenstoffatome untereinander

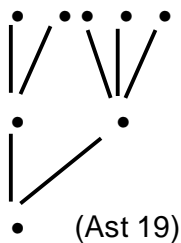
Dies kann durch die im Folgenden beschriebene Vorgehensweise erreicht werden. Zunächst werden alle Äste aus E<sub>1</sub> und E<sub>2</sub> codiert. Dabei werden die Kohlenstoffatome eines Astes durchnummeriert. Dabei wird mit dem Kohlenstoffatom begonnen, welches sich am nächsten am Zentrum befindet. Dies soll hier an allen Ästen von E<sub>2</sub> gezeigt werden:

Ein Ast wird durch eine Klammer mit Zahlen codiert, bei der die Anzahl der Zahlen in der Klammer der Anzahl der Kohlenstoffatome im Ast entspricht.



- Ast 1 = ( )      Kein Kohlenstoffatom vorhanden.  
 Ast 2 = (1)      Das 1. Kohlenstoffatom bekommt die Zahl 1 zugewiesen.  
 Ast 3 = (1,1)      Das 1. Kohlenstoffatom bekommt die Zahl 1. Das 2. Kohlenstoffatom ist in Richtung Zentrum mit Kohlenstoffatom 1 verknüpft. Daher wird dem Kohlenstoffatom 2 die Zahl 1 zugewiesen.  
 Ast 4 = (1,1,1)      Das 1. Kohlenstoffatom bekommt die Zahl 1. Das 2. Kohlenstoffatom ist in Richtung Zentrum mit Kohlenstoffatom 1 verknüpft. Daher wird dem Kohlenstoffatom 2 die Zahl 1 zugewiesen. Das 3. Kohlenstoffatom ist in Richtung Zentrum mit Kohlenstoffatom 1 verknüpft. Daher wird dem Kohlenstoffatom 3 die Zahl 1 zugewiesen.  
 Ast 5 = (1,1,1,1)      Analog zu Ast 4.

Nun sollen jedoch auch längere Äste codiert werden, die durch Anhängen von kleineren Ästen entstehen. Dies soll hier am Beispiel von Ast 19 gezeigt werden.



Ast 19 entsteht dadurch, dass an das neue Kohlenstoffatom Richtung Zentrum drei Äste angehängt werden: Ast 1 = ( ), Ast 4 = (1,1,1) und Ast 5 = (1,1,1,1)

Für die Codierung von Ast 19 wird eine Klammer mit 8 Zahlen benötigt (für 8 C-Atome: 1 neues C-Atom Richtung Zentrum, 3 C-Atome von Ast 4 und 4 C-Atome von Ast 5).

Das neue C-Atom Richtung Zentrum bekommt die Zahl 1. Nun werden die drei Äste 1, 4 und 5 zunächst einfach dahinter geschrieben (da Ast 1 kein Kohlenstoffatom besitzt, braucht auch nichts angefügt zu werden):

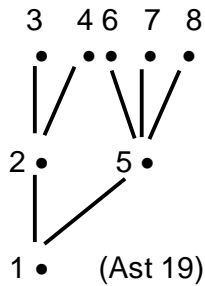
(1,1,1,1,1,1,1,1)

Da Ast 4 nun anders nummeriert werden muss, müssen daher alle Kohlenstoffatome dieses Astes um 1 erhöht werden, nämlich um das Kohlenstoffatom, das neu hinzu gekommen ist: (1,2,2,2,1,1,1,1)

Die erste 2 (2. Kohlenstoffatom) wäre aber bei dieser Schreibweise mit sich selber verknüpft. Da es jedoch mit dem C-Atom 1 verknüpft ist, muss diese 2 wieder auf 1 abgeändert werden: (1,1,2,2,1,1,1,1).

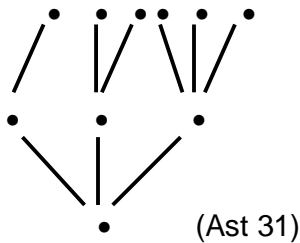
Vor Ast 5 befinden sich 4 andere Kohlenstoffatome (ein neues Kohlenstoffatom und drei Kohlenstoffatome von Ast 4, daher muss bei Ast 5 zu allen Zahlen 4 addiert werden: (1,1,2,2,5,5,5,5).

Die erste 5 wäre aber bei dieser Schreibweise mit sich selber verknüpft. Da sie jedoch mit C-Atom 1 verknüpft ist, muss diese 5 wieder auf 1 abgeändert werden: (1,1,2,2,1,5,5,5). Dies ist die endgültige Zahlenkombination, mit der Ast 19 abgespeichert wird. Aus dieser Zahlenkombination kann rückwirkend wieder Ast 19 ermittelt werden.



Codierung: 1 à 1  
 2 à 1  
 3 à 2  
 4 à 2  
 5 à 1  
 6 à 5  
 7 à 5  
 8 à 5

An einem weiteren Beispiel (Ast 31) soll die Codierung verdeutlicht werden:



Ast 31 entsteht durch Anhängen der Äste 3, 4 und 5 an ein neues Kohlenstoffatom. Daher wird zur Codierung von Ast 31 eine Klammer mit 10 (1+2+3+4 = 10) Zahlen benötigt.

Ast 3 = (1,1), Ast 4 = (1,1,1) und Ast 5 = (1,1,1,1)

Das neue Kohlenstoffatom erhält die Zahl 1. Zunächst werden wieder die drei Äste 3, 4 und 5 an die neue Zahl 1 angehängt: (1,1,1,1,1,1,1,1,1,1).

Die Zahlen von Ast 3 (2. und 3. Kohlenstoffatom) werden um 1 erhöht: (1,2,2,1,1,1,1,1,1,1).

Die erste 2 muss wieder auf 1 abgeändert werden, weil das zweite Kohlenstoffatom nicht mit sich selbst, sondern mit Kohlenstoffatom Nummer 1 verknüpft ist: (1,1,2,1,1,1,1,1,1,1).

Die Zahlen von Ast 4 (4. bis 6. Kohlenstoffatom) werden um so viele Zahlen erhöht, wie Kohlenstoffatome vor Ast 4 stehen, also um 3: (1,1,2,4,4,4,1,1,1,1).

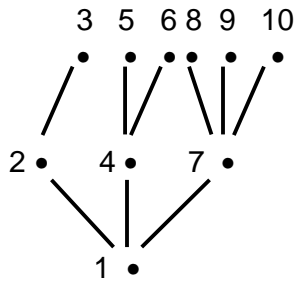
Da aber Kohlenstoffatom Nummer 4 mit Nummer 1 verknüpft ist, muss diese 4 wieder auf 1 abgeändert werden: (1,1,2,1,4,4,1,1,1,1).

Die Zahlen von Ast 5 (7. bis 10. Kohlenstoffatom) müssen um 6 erhöht werden:

(1,1,2,1,4,4,7,7,7,7).



Da aber Nummer 7 mit Nummer 1 verknüpft ist, erhält man die endgültige Codierung von Ast 31: (1,1,2,1,4,4,1,7,7,7)



Codierung: 1 à 1      6 à 4  
 2 à 1      7 à 1  
 3 à 2      8 à 7  
 4 à 1      9 à 7  
 5 à 4      10 à 7

Wie oben beschrieben, wird Ebene E<sub>3</sub> durch die Ebene E<sub>2</sub> derart ermittelt, dass an ein neues Kohlenstoffatom in Richtung Zentrum alle möglichen Äste der Ebene E<sub>2</sub> angehängt werden, wobei wegen der möglichen Vertauschungen auf die aufsteigende Reihenfolge und auf die längste Kohlenstoffkette geachtet werden muss.

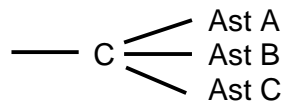


Abbildung 13: Anhängen von drei Ästen an ein Kohlenstoffatom

Da an dieses neue Kohlenstoffatom drei mögliche Äste angehängt werden können, erreicht man das durch drei ineinander geschachtelte Schleifen.

Ast A: Schleife a, verwendet werden können die Äste 3 bis 5, da ansonsten die Länge des Astes nicht aus drei Kohlenstoffatomen besteht.

Ast B: Schleife b, verwendet werden können alle fünf Äste, wegen möglicher Dopplungen aber höchstens bis zu demjenigen Ast, der in Ast A verwendet wurde.

Ast C: Schleife c, verwendet werden können alle fünf Äste, wegen möglicher Dopplungen aber höchstens bis zu demjenigen Ast, der in Ast B verwendet wurde.

Es ergibt sich folgender Pseudocode für Ebene E<sub>3</sub>:

```

For a = Ast 3 to Ast 5 do
  For b = Ast 1 to a do
    For c = Ast 1 to b do
      Hänge die drei Äste an ein neues Kohlenstoffatom an
    end
  end
end.
    
```

Pseudocode I für Ebene E<sub>3</sub>

Alle neu entstandenen Äste werden zu den bisherigen Ästen von E<sub>2</sub> hinzugefügt, so dass auf diese Art und Weise alle Äste von E<sub>3</sub> erzeugt werden.

## 2. Schritt: Bildung der Alkane an einigen Beispielen

Nun müssen noch die entsprechenden Alkane wie im 2. Schritt gebildet werden. Dabei muss man zwischen geraden und ungeraden Kohlenstoffzahlen der jeweils längsten Kette unterscheiden. Denn bei einer geradzahligem Kohlenstoffanzahl ist das Zentrum eine Atombindung, bei ungeradzahligem Kohlenstoffanzahl ein Kohlenstoffatom.

### 1. Fall: geradzahligem Kohlenstoffanzahl – Beispiel: $n = 6$

Wenn das Zentrum eine Atombindung ist, muss an beide Enden jeweils ein Ast angefügt werden. Im Falle der längsten Kohlenstoffzahl von 6 müssen dies die Äste von  $E_3$  sein. In  $E_3$  sind aber erst ab Ast 06 alle Kohlenstoffäste auch tatsächlich drei Kohlenstoffatome lang. Daher dürfen bei der Besetzung nur diese Äste verwendet werden. Auch hier werden wegen möglicher Dopplungen die Äste immer nur aufsteigend verwendet. Die Alkane werden daher mit zwei ineinander geschachtelten Schleifen gebildet:

```
For a = Ast 06 to Ast 36 do
  For b = Ast 06 to a do
    Bilde das entsprechende Alkan mit der längsten Kette von 6 C-Atomen
  end
end.
```

Pseudocode II für eine längste Kohlenstoffkette von 6 C-Atomen

Bei den entstehenden geradzahligem Alkanen wird vermerkt, dass es sich um eine längste geradzahligem Kohlenstoffanzahl handelt. Dabei werden die beiden Äste mit abgespeichert.

### 2. Fall: ungeradzahligem Kohlenstoffanzahl – Beispiel: $n = 5$

Wenn das Zentrum ein Kohlenstoffatom ist, muss an die vier Bindungsarme jeweils ein Ast angefügt werden. Für  $n = 5$  dürfen die Äste maximal zwei Kohlenstoffatome lang sein, wobei aber zwei von diesen vier Ästen genau zwei Kohlenstoffatome besitzen müssen, sonst würde keine Fünferkette entstehen.

$E_2$  besitzt 5 Elemente, von denen ab Ast 3 alle Äste genau zwei Kohlenstoffatome besitzen. Von den vier zu bildenden Schleifen müssen daher genau zwei nur die Äste 3 bis 5 (in aufsteigender Reihenfolge) durchlaufen, die anderen beiden Schleifen können beliebig alle Äste 1 bis 5 (in aufsteigender Reihenfolge) enthalten:

```
For a = Ast 3 bis Ast 5 do
  For b = Ast 3 bis a do
    For c = Ast 1 bis b do
      For d = Ast 1 bis c do
        Bilde das entsprechende Alkan mit der längsten Kette von 5 C-Atomen
      end
    end
  end
end.
```

Pseudocode III für eine längste Kohlenstoffkette von 5 C-Atomen

Bei den entstehenden ungeradzahligem Alkanen wird vermerkt, dass es sich um eine längste ungeradzahligem Kohlenstoffanzahl handelt. Dabei werden die vier Äste mit abgespeichert.

Um die Isomere von Hexan zu bestimmen, braucht das Programm nur von allen so gebildeten Alkanen diejenigen herauszusuchen, die genau 6 Kohlenstoffatome besitzen.

### 3. Schritt: Bildung von Alkanen mit einer beliebigen Kohlenstoffanzahl $C_nH_{2n+2}$

Um ein Alkan mit beliebiger Kohlenstoffzahl zu bilden, erweitert man die bisherige Vorgehensweise.

Bei Alkanen mit gerader Kohlenstoffzahl werden alle Äste bis zu einer maximalen Länge von  $l = \frac{n}{2}$  benötigt. Bei Alkanen mit ungerader Kohlenstoffanzahl werden alle Äste bis zu einer maximalen Länge  $l = \frac{n-1}{2}$  benötigt.

Dazu müssen die Listen  $E_0$  bis  $E_l$  sukzessive erzeugt werden: aus  $E_1$  erhält man  $E_2$ , aus  $E_2$  erhält man  $E_3$ , usw, jeweils so, wie im folgenden allgemeinen Pseudocode I beschrieben.

Genau wie in Pseudocode I für den Fall der Ebene 3 wird diese Vorgehensweise verallgemeinert für den Fall k:

Dazu müssen noch folgende Parameter festgelegt werden.

Nehmen wir an,  $E_{k-1}$  sei gebildet, dann ergibt sich  $E_k$  durch folgenden Algorithmus. Sei  $|E_{k-1}|$  die Anzahl der Elemente in  $E_{k-1}$  und sei  $p_{k-1}$  die Nummer des ersten Astes in  $E_{k-1}$  mit einer Länge von k-1 (im oben beschriebenen Fall für  $E_3$  war  $|E_2| = 5$  und  $p_2 = 3$ ).

```
For a = Ast  $p_{k-1}$  to Ast  $|E_{k-1}|$  do
  For b = Ast 1 to a do
    For c = Ast 1 to b do
      Hänge die drei Äste an ein neues Kohlenstoffatom an
    end
  end
end
end.
```

Pseudocode I für Ebene  $E_k$

Auf diese Art und Weise werden alle Ebenen von  $E_0$  bis  $E_l$  gebildet.

Um alle Alkane mit insgesamt n Kohlenstoffatomen zu erzeugen, bildet man – genau wie oben beschrieben – jeweils Alkanlisten mit der jeweils längsten Kette von 1 bis n. Dabei muss wieder zwischen geraden und ungeraden längsten Ketten unterschieden werden. Für gerade längste Ketten wird der verallgemeinerte Code von Pseudocode II verwendet.

Für die Erstellung einer Liste mit allen Alkanen, deren längste Kohlenstoffkette genau m (m gerade) Kohlenstoffatome besitzen, wird wiederum derjenige Ast p benötigt, der erstmals  $k = \frac{m}{2}$  Kohlenstoffatome besitzt, damit bei der Zusammensetzung wieder  $2 \cdot \frac{m}{2} = m$  Kohlenstoffatome entstehen (im oben beschriebenen Fall  $m = 6$  war  $p = 6$ ):

```

For a = Ast p to Ast  $E_k$  | do
  For b = Ast p to a do
    Bilde das entsprechende Alkan mit der längsten Kette von m C-Atomen
  end
end.

```

Pseudocode II für eine längste Kohlenstoffkette von m C-Atomen (m gerade)

Entsprechend ist die Vorgehensweise für Listen mit ungerader längster Kohlenstoffkette.

Dieser wird wie in Pseudocode III hier allgemein gebildet, wobei hier  $k = \frac{m-1}{2}$  ist:

```

For a = Ast p bis  $E_k$  | do
  For b = Ast p bis a do
    For c = Ast 1 bis b do
      For d = Ast 1 bis c do
        Bilde das entsprechende Alkan mit der längsten Kette von m C-Atomen
      end
    end
  end
end.

```

Pseudocode III für eine längste Kohlenstoffkette von m C-Atomen (m ungerade)

Nun muss das Programm lediglich noch alle Listen  $L_1$  bis  $L_l$  durchforsten und die jeweilige Anzahl der Kohlenstoffatome bestimmen. Dabei werden genau diejenigen aus allen Listen herausgesucht, die genau n Kohlenstoffatome besitzen. Damit sind alle Isomere von  $C_nH_{2n+2}$  gefunden. Wenn man es ganz geschickt machen möchte, achtet man schon bei der Konstruktion der Listen  $E_i$  darauf, dass Äste mit zu vielen Kohlenstoffatomen gar nicht erst konstruiert werden.

#### 4. Anzahl isomerer Alkane

Mithilfe des bisherigen Verfahrens ist es möglich, alle Isomere zu einem bestimmten Alkan systematisch zu konstruieren. Mit Hilfe eines Computerprogramms lassen sich damit die Isomere der ersten 20 Alkane einfach bestimmen. Für die folgenden Alkane gibt es mit dem beschriebenen Programm allerdings Probleme. Denn bei der Konstruktion müssen alle entstehenden Äste und alle Isomere entweder im Arbeitsspeicher gehalten - oder auf der Festplatte abgelegt werden. Bei  $C_{30}H_{62}$  gibt es bereits über vier Milliarden Isomere. Dies bereitet den meisten Rechnern Probleme. Zusätzliche Schwierigkeiten bereitet die Rechenzeit. Für die Konstruktion aller Isomeren von  $C_{40}H_{82}$  werden bereits über  $10^{13}$  Rechenoperationen benötigt.

Bei nur ein paar zusätzlichen Kohlenstoffatomen bereitet auch die Rechengeschwindigkeit Probleme, da für die Konstruktion aller Isomeren von  $C_{40}H_{82}$  bereits über  $10^{13}$  Rechenoperationen benötigt werden.

Manchmal reicht es jedoch aus, lediglich die Anzahl der Isomeren von einem bestimmten Alkan zu kennen. Bei der Herstellung von Benzin werden z. B. unverzweigte Alkane in verzweigtere Alkane umgewandelt, um die Klopfestigkeit zu erhöhen. Um die Anzahl der Isomeren zu bestimmen, wird der vorher beschriebene Weg etwas abgeändert. Es werden dazu nicht mehr die Äste bzw. die Alkane selbst verwendet, sondern lediglich deren Anzahl. Das Prinzip bleibt jedoch das gleiche.

In diesem Abschnitt wird ein Verfahren gezeigt, mit dem die Anzahl der Isomeren eines bestimmten Alkans sukzessive berechnet werden kann.

### A. Darstellung der Alkanäste in einer mathematischen Form

Wie aus dem vorigen Abschnitt ersichtlich ist, werden folgende Informationen aus den Ästen benötigt:

- Anzahl der Äste, bei denen die Länge der längsten Kette eine bestimmte Größe

- besitzt
- Anzahl der Äste, bei denen die Länge der längsten Kette höchstens eine bestimmte Größe besitzt
- Anzahl der Kohlenstoffatome des jeweiligen Astes

In diesem Abschnitt wird an einem Beispiel (wiederum Hexan) die Vorgehensweise der Bestimmung der Anzahl der Isomeren erläutert und anschließend verallgemeinert.

In Abschnitt 2 wurden die Alkanäste mit einer bestimmten längsten Kohlenstoffkette bestimmt. Diese Äste werden bei der Anzahlbestimmung nicht komplett benötigt, sondern lediglich die oben angesprochenen Informationen.

Für die Konstruktion der Isomeren von Hexan wurden die Mengen von Alkanästen  $E_1$  bis  $E_3$  benötigt. Hier werden also weniger Informationen benötigt.

#### Alkanäste der Länge von 0 bzw. 1 Kohlenstoffatom:

$$E_1 = \{H; \bullet\}.$$

$E_1$  enthält einen Ast der Länge 0 und einen Ast der Länge 1. Dies wird auf folgende Art und Weise in einer mathematischen Formel gespeichert:

$H = 1 \cdot C^0$  oder einfach nur  $C^0$  und  $\bullet = 1 \cdot C^1$  oder einfach nur  $C^1$ , wobei die Hochzahl die Anzahl der Kohlenstoffatome im betreffenden Ast angibt.

Vor dem Kohlenstoffatom steht die Anzahl der jeweiligen Äste.  
Die Vorteile dieser Schreibweise werden sich sehr bald zeigen.

Da aber immer auch die Längen der längsten Kohlenstoffketten der jeweiligen Äste benötigt werden, wird zusätzlich folgende Unterscheidung vorgenommen:

$$E_{<1}(C) = C^0 \quad \text{und} \quad E_{=1}(C) = C^1$$

$E_{<1}(C) = 1C^0$  bedeutet: es gibt 1 Ast der Länge von weniger als einem C-Atom mit insgesamt 0 Kohlenstoffatomen.

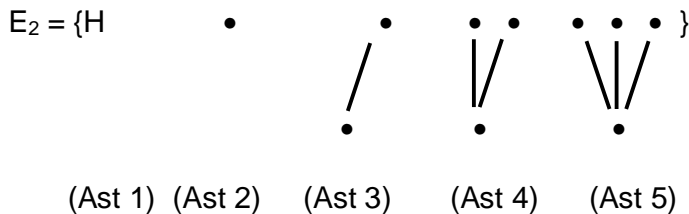
$E_{=1}(C) = 1C^1$  bedeutet: es gibt 1 Ast der Länge von genau einem C-Atom mit insgesamt 1 Kohlenstoffatom.

Diese beiden Darstellungen  $E_{<1}(C)$  und  $E_{=1}(C)$  können als formale Polynome mit der unbestimmten Variablen C aufgefasst werden.

(Bemerkung: Solche so genannten erzeugenden Funktionen werden in der fortgeschrittenen Kombinatorik häufig verwendet).

Analog werden die Funktionen der nächst höheren Ebene ermittelt.

### Alkanäste der Länge von 2 Kohlenstoffatomen:



$$E_{<2}(C) = E_{<1}(C) + E_{=1}(C) = C^0 + C^1$$

$$E_{=2}(C) = C^2 + C^3 + C^4$$

Erklärung:  $E_{=2}(C) = C^2 + C^3 + C^4 = 1C^2 + 1C^3 + 1C^4$  bedeutet: es gibt 1+1+1 = 3 Äste der Länge von genau zwei C-Atomen. Dabei besitzt 1 Ast genau 2 C-Atome, 1 Ast genau 3 C-Atome und 1 Ast genau 4 C-Atome.

In einer Menge werden die Objekte durch Semikolons voneinander getrennt. Beim Übergang zur Funktion werden die Objekte additiv miteinander verknüpft, weil die Addition in einer Funktion dem Hinzufügen bei einer Menge entspricht.

$$\text{Analog erhält man } E_{<3}(C) = E_{<2}(C) + E_{=2}(C) = C^0 + C^1 + C^2 + C^3 + C^4$$

$$E_2 = \{\text{Ast 1; Ast 2; Ast 3; Ast 4; Ast 5}\} \longrightarrow E_{<3}(C) = C^0 + C^1 + C^2 + C^3 + C^4$$

### Alkanäste der Länge von 3 Kohlenstoffatomen:

Nun wird lediglich noch  $E_{=3}(C)$  benötigt. Diese Konstruktion ist allerdings etwas schwieriger.  $E_3$  wurde im Abschnitt 2 dadurch gebildet, indem alle möglichen Kombinationen von drei Ästen aus  $E_2$  mit einem neuen Kohlenstoffatom verbunden wurden. Wenn darauf geachtet wird, dass die längste Kohlenstoffkette tatsächlich aus drei Kohlenstoffatomen besteht, dann gibt es dafür folgende drei Möglichkeiten:

- (a) 1 Ast der Länge 2 und 2 Äste der Länge <2
- (b) 2 Äste der Länge 2 und 1 Ast der Länge <2
- (c) 3 Äste der Länge 2

- (a) 1 Ast der Länge 2 und 2 Äste der Länge <2

Äste der Länge 2 sind durch  $E_{=2}(C)$  festgelegt:  
 Äste der Länge  $<2$  sind durch  $E_{<2}(C)$  festgelegt:

$$E_{=2}(C) = C^2 + C^3 + C^4.$$

$$E_{<2}(C) = C^0 + C^1.$$

Um Doppelzählungen zu vermeiden, müssen von  $E_{<2}(C)$  zwei Äste in aufsteigender Reihenfolge ausgewählt werden. Dafür gibt es folgende Möglichkeiten:  
 $C^0$  und  $C^0$ ,  $C^0$  und  $C^1$  sowie  $C^1$  und  $C^1$ .

$C^0$  und  $C^0$  sind zwei H-Atome, besitzen also zusammen 0 Kohlenstoffatome, d. h. die Kombination von  $C^0$  mit  $C^0$  ergibt  $C^0$ .  
 $C^0$  und  $C^1$  besitzen zusammen 1 Kohlenstoffatom, d. h.  $C^0$  kombiniert mit  $C^1$  ergibt  $C^1$ .  
 $C^1$  und  $C^1$  besitzen zusammen 2 Kohlenstoffatome, d. h.  $C^1$  kombiniert mit  $C^1$  ergibt  $C^2$ .

Aus diesen drei Beispielen ist ersichtlich, dass die hoch geschriebene Kohlenstoffanzahl auch im mathematischen Sinne als Hochzahl interpretiert werden kann, wenn die Kombination der beiden als mathematisches Produkt interpretiert wird, da beim Produkt von Potenzen die Exponenten addiert werden:  
 $C^0 \cdot C^0 = C^0$ ,  $C^0 \cdot C^1 = C^1$  und  $C^1 \cdot C^1 = C^2$ .

Um alle drei Kombinationen zu einem Term zusammen zu fassen, müssen sie im mathematischen Sinne „addiert“ werden:

$$2 \text{ Äste der Länge } <2: C^0 + C^1 + C^2$$

Sollen nun analog alle Möglichkeiten von **1 Ast der Länge 2** und **2 Äste der Länge  $<2$**  gebildet werden, müssen auch hier wiederum nur beide Möglichkeiten miteinander kombiniert (also mathematisch miteinander multipliziert) werden:

$$(1 \text{ Ast der Länge } 2) \cdot (2 \text{ Äste der Länge } <2) =$$

$$(C^2 + C^3 + C^4) \cdot (C^0 + C^1 + C^2) = C^2 + C^3 + C^4 + C^3 + C^4 + C^5 + C^4 + C^5 + C^6$$

$$= C^2 + 2C^3 + 3C^4 + 2C^5 + C^6 \quad (a)$$

(b) **2 Äste der Länge 2 und 1 Ast der Länge  $<2$**

Zunächst wird eine Formel für “**2 Äste der Länge 2**“ gebildet:

$$E_{=2}(C) = C^2 + C^3 + C^4$$

Bei diesen drei Ästen ist es etwas schwieriger, alle Möglichkeiten zu finden, zwei Äste in aufsteigender Reihenfolge auszuwählen. Dabei gibt es folgende Möglichkeiten:

$$C^2 \cdot C^2 = C^4 \qquad C^2 \cdot C^4 = C^6 \qquad C^3 \cdot C^4 = C^7$$

$$C^2 \cdot C^3 = C^5 \qquad C^3 \cdot C^3 = C^6 \qquad C^4 \cdot C^4 = C^8$$

Also insgesamt:  $C^4 + C^5 + 2C^6 + C^7 + C^8$  (2 Äste der Länge 2)

Dieses Verfahren ist mühselig, zumal absehbar ist, dass es mit steigender Astlänge immer komplizierter wird. Außerdem soll dieses Verfahren automatisiert werden, sodass es auch mit Computerhilfe lösbar wird. Daher erscheint ein anderes Verfahren sinnvoller.

In diesem Beispiel müssen zwei Elemente aus einer Menge von drei Elementen mit Wiederholung in aufsteigender Reihenfolge ausgewählt werden. Diese Anzahl kann mit kombinatorischen Methoden leicht ausgerechnet werden:  $\binom{3+2-1}{2} = \binom{4}{2} = 6$ .

Hier ist aber nicht nur die Anzahl der Äste selbst von Bedeutung, sondern auch die jeweilige Anzahl der Kohlenstoffatome in jedem Ast, die durch diese Formel nicht ermittelt werden kann.

Dazu wird folgende Überlegung angestellt.

### Alternative Herleitung für Fall (b): „Auswahl von 2 Ästen aus einer beliebigen Liste“

Mit  $E(C) = p \cdot C^a + q \cdot C^b + r \cdot C^c + \dots$  ist ein Polynom dargestellt, das die Anzahlen einer Liste von Alkanästen beschreibt. Daraus muss ein Polynom für die entsprechende Liste der Alkanäste gebildet werden, wenn man aus diesen genau zwei mit Wiederholung in aufsteigender Reihenfolge auswählt?

Die Anzahl der Elemente beträgt in  $E(C)$  genau  $k = p + q + r + \dots$ . Die  $p$  Äste von  $C^a$  sind natürlich nicht identisch, sie besitzen aber die gleiche Länge und die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Diese Auswahl werde mit  $P_2(E(C))$  („2“ für die Auswahl von 2 Ästen) bezeichnet.

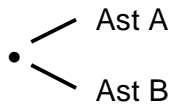


Abbildung 14: Ansetzen von 2 Ästen an ein neues Kohlenstoffatom

1. Fall: Zunächst werden alle Kombinationen betrachtet, bei denen beide Äste identisch sind

$Ast A = Ast B = C^a$ ,  $Ast A = Ast B = C^b$ , usw., wobei hier die Äste tatsächlich identisch sein sollen; nicht nur die Anzahl der Kohlenstoffatome soll gleich sein.

Dafür gibt es genau  $k$  Möglichkeiten, also genau so viele, wie  $E(C)$  Elemente besitzt, denn es gilt für alle identische Äste:

$$C^a \cdot C^a = C^{2a}, \quad C^b \cdot C^b = C^{2b}, \quad C^c \cdot C^c = C^{2c}, \quad \text{usw.}$$

Wegen  $C^{2a} = (C^a)^2$ ,  $C^{2b} = (C^b)^2$  usw. kann in diesem Fall bei zwei identischen Ästen auch  $E(C^2)$  geschrieben werden, denn es werden lediglich alle  $k$  Summanden aus  $E(C)$  quadriert und damit der Exponent verdoppelt (der Koeffizient vor dem  $C^k$  bleibt unverändert).

$E(C) = p \cdot C^a + q \cdot C^b + r \cdot C^c + \dots$  Quadrieren aller Summanden (s.o.) ergibt:

$$p \cdot C^{2a} + q \cdot C^{2b} + r \cdot C^{2c} + \dots = p \cdot (C^a)^2 + q \cdot (C^b)^2 + r \cdot (C^c)^2 + \dots = E(C^2)$$

2. Fall: Nun werden alle Kombinationen betrachtet, bei denen die beiden Äste verschieden sind



Wenn beide Äste in Abbildung 14 beliebig gewählt werden könnten, müssten für Ast A alle möglichen Äste aus  $E(C)$  eingesetzt werden können und für Ast B auch alle möglichen Äste aus  $E(C)$  eingesetzt werden können:

$$E(C) \cdot E(C) = E^2(C)$$

Da aber im 2. Fall alle Kombinationen betrachtet werden, bei denen beide Äste verschieden sind, müssen diejenigen Fälle abgezogen werden, bei denen die beiden Äste identisch sind, also diejenigen Fälle des 1. Falls:

$$E^2(C) - E(C^2)$$

Da die Reihenfolge wieder unberücksichtigt bleibt und die Äste A und B in aufsteigender Reihenfolge vorkommen müssen, muss diese Differenz durch 2 dividiert werden:

$$\frac{E^2(C) - E(C^2)}{2}$$

3. Fall: Alle möglichen Kombinationen aus 1. Fall und 2. Fall:

Da sowohl der 1. Fall als auch der 2. Fall eintreten kann, muss daher die Summe beider Fälle gebildet werden:

$$P_2(E(C)) = E(C^2) + \frac{E^2(C) - E(C^2)}{2} = \frac{E^2(C) + E(C^2)}{2}$$

$$P_2(E(C)) = \frac{E^2(C) + E(C^2)}{2}$$

Mit dieser Formel kann tatsächlich die Auswahl von 2 Ästen der Länge 2 gebildet werden:

$$E_{=2}(C) = C^2 + C^3 + C^4$$

$$\text{Mit obiger Formel gilt: } P_2(E_{=2}) = \frac{E_{=2}^2(C) + E_{=2}(C^2)}{2} =$$

$$\frac{1}{2} \left[ (C^2 + C^3 + C^4)^2 + ((C^2)^2 + (C^3)^2 + (C^4)^2) \right]$$

$$= \frac{1}{2} (C^4 + C^6 + C^8 + 2C^2C^3 + 2C^2C^4 + 2C^3C^4 + C^4 + C^6 + C^8) = C^4 + C^5 + 2C^6 + C^7 + C^8, \text{ diese}$$

Formel wurde bereits oben ermittelt.

Für den Fall b werden nun noch alle Möglichkeiten für „1 Ast der Länge <2“ benötigt, also mit einem Element aus  $E_{<2}(C)$ :  $(C^0 + C^1)$ .

Für den gesamten Fall b müssen daher noch die beiden Terme „1 Ast der Länge 2 und 2 Äste der Länge <2“ miteinander kombiniert (also multipliziert) werden:

$$(C^4 + C^5 + 2C^6 + C^7 + C^8) \cdot (C^0 + C^1) = C^4 + C^5 + 2C^6 + C^7 + C^8 + C^5 + C^6 + 2C^7 + C^8 + C^9$$

$$= C^4 + 2C^5 + 3C^6 + 3C^7 + 2C^8 + C^9 \quad (b)$$

### (c) 3 Äste der Länge 2

Dazu müssen drei Äste aus  $E_{=2}(C)$  verwendet werden, die in aufsteigender Reihenfolge notiert werden müssen.

Da bei diesem Verfahren später wieder eine Auswahl aus noch umfangreicheren Termen gebildet werden muss, ist es auch hier sinnvoll, analog zu  $P_2$  eine Formel  $P_3$  zu entwickeln, die eine Auswahl von drei Elementen aus einer Liste mit Wiederholung unter Berücksichtigung der Reihenfolge gestattet.

Die Herleitung einer Formel für  $P_3$  ist etwas langwierig und würde den verfolgten Gedankengang unterbrechen. Daher wird hier nur das Ergebnis für  $P_3$  angegeben. Der interessierte Leser kann die Herleitung im Anhang nachvollziehen.

$$P_3(E(C)) = \frac{E^3(C) + 3E(C)E(C^2) + 2E(C^3)}{6}$$

Mit dieser Formel können nun die drei Äste der Länge 2 gebildet werden:

$$P_3(E_{=2}(C)) = \frac{E_{=2}^3(C) + 3E_{=2}(C^2) \cdot E_{=2}(C) + 2E_{=2}(C^3)}{6}$$

Mit  $E_{=2}(C) = C^2 + C^3 + C^4$  folgt daher

$$\begin{aligned} P_3(E_{=2}(C)) &= \frac{[C^2 + C^3 + C^4]^3 + 3(C^4 + C^6 + C^8) \cdot (C^2 + C^3 + C^4) + 2(C^6 + C^9 + C^{12})}{6} \\ &= \\ &= \frac{1}{6} \cdot [C^6 + 3C^7 + 6C^8 + 7C^9 + 6C^{10} + 3C^{11} + C^{12} + 3C^6 + 3C^7 + 6C^8 + 3C^9 + 6C^{10} + 3C^{11} + 3C^{12} + 2C^6 + 2C^9 + 2C^{12}] \\ &= \frac{1}{6} \cdot (6C^6 + 6C^7 + 12C^8 + 12C^9 + 12C^{10} + 6C^{11} + 6C^{12}) = C^6 + C^7 + 2C^8 + 2C^9 + 2C^{10} + C^{11} + C^{12} \quad (c) \end{aligned}$$

Für die Herleitung von „Alkanäste der Länge von 3 Kohlenstoffatomen“ müssen nun alle drei Fälle (a bis c) zusammengefasst (also addiert) werden:

$$\begin{aligned} &C^2 + 2C^3 + 3C^4 + 2C^5 + C^6 \\ &+ C^4 + 2C^5 + 3C^6 + 3C^7 + 2C^8 + C^9 + C^6 + C^7 + 2C^8 + 2C^9 + 2C^{10} + C^{11} + C^{12} \\ &= C^2 + 2C^3 + 4C^4 + 4C^5 + 5C^6 + 4C^7 + 4C^8 + 3C^9 + 2C^{10} + C^{11} + C^{12} \end{aligned}$$

Um  $E_{=3}(C)$  zu erhalten, muss jedoch noch ein C-Atom angefügt werden (das Polynom also mit C multipliziert werden), da ein weiteres C-Atom an das Zentrum angeknüpft wurde und sich dadurch die Anzahl der Kohlenstoffatome jeweils um 1 erhöht:

$$\begin{aligned} E_{=3}(C) &= C \cdot (C^2 + 2C^3 + 4C^4 + 4C^5 + 5C^6 + 4C^7 + 4C^8 + 3C^9 + 2C^{10} + C^{11} + C^{12}) \\ &= C^3 + 2C^4 + 4C^5 + 4C^6 + 5C^7 + 4C^8 + 4C^9 + 3C^{10} + 2C^{11} + C^{12} + C^{13} \end{aligned}$$

Die Summe der Koeffizienten (1 + 2 + 4 + ... + 1) beträgt 31, nämlich genau die Äste aus  $E_3$  mit den Nummern 06 bis 36 (mit der Länge von genau 3 C-Atomen).

Von diesen 31 Ästen ist genau einer dabei mit 3 C-Atomen (Ast 06), zwei Äste mit 4 C-Atomen (Ast 07 bis Ast 09), 4 Äste mit genau 5 C-Atomen (Ast 08, Ast 10 und Ast 12), usw.

Betrachten wir noch einmal zusammenfassend, wie  $E_{=3}(C)$  konstruiert wurde.

Teil a: 1 Ast der Länge 2 und 2 Äste der Länge  $<2$

1 Ast der Länge 2:  $E_{=2}(C)$  wird kombiniert (also multipliziert) mit 2 Ästen der Länge  $<2$ , also mit  $P_2(E_{<2}(C))$ .

Für den Teil a erhält man daher  $E_{=2}(C) \cdot P_2(E_{<2}(C))$

Teil b: 2 Äste der Länge 2 und 1 Ast der Länge  $<2$

2 Äste der Länge 2:  $P_2(E_{=2}(C))$  wird multipliziert mit einem Ast der Länge  $<2$ , also mit  $E_{<2}(C)$ .

Für den Teil b erhält man daher  $P_2(E_{=2}(C)) \cdot E_{<2}(C)$

Teil c: 3 Äste der Länge 2

3 Äste der Länge 2 erhält man durch  $P_3(E_{=2}(C))$

Um alle möglichen Kombinationen zu erhalten, müssen diese drei Fälle miteinander addiert werden und wegen des zusätzlichen neuen Kohlenstoffatoms die Summe mit C multipliziert werden.

Gesamtergebnis:  $E_{=3}(C) = C \cdot [E_{=2}(C) \cdot P_2(E_{<2}(C)) + P_2(E_{=2}(C)) \cdot E_{<2}(C) + P_3(E_{=2}(C))]$

Diese Vorgehensweise lässt sich verallgemeinern. Dadurch ist es möglich, rekursiv alle Astanzahlen  $E_{=n}(C)$  auf folgende Art und Weise berechnen:

```

begin
   $E_{<(n+1)}(C) = E_{=n}(C) + E_{<n}(C)$ 

   $E_{=(n+1)}(C) = C \cdot [E_{=n}(C) \cdot P_2(E_{<n}(C)) + P_2(E_{=n}(C)) \cdot E_{<n}(C) + P_3(E_{=n}(C))]$ 
end.
  
```

Pseudocode 4: Ermittlung aller Äste mit einer Länge von weniger als (n+1) Kohlenstoffatomen bzw. mit genau (n+1) Kohlenstoffatomen

Zusammenfassung der Ergebnisse von Teil A:

$$E_{<1}(C) = C^0$$

$$E_{=1}(C) = C^1$$

$$E_{<2}(C) = C^0 + C^1$$

$$E_{=2}(C) = C^2 + C^3 + C^4$$

$$E_{<3}(C) = C^0 + C^1 + C^2 + C^3 + C^4$$

$$E_{=3}(C) = C^3 + 2C^4 + 4C^5 + 4C^6 + 5C^7 + 4C^8 + 4C^9 + 3C^{10} + 2C^{11} + C^{12} + C^{13}$$

## B. Bildung der Alkane mit der jeweiligen längsten Kohlenstoffkette

Im nächsten Schritt werden wie bei der Konstruktion Alkane mit der jeweiligen längsten Kohlenstoffkette gebildet.

Betrachten wir dazu wieder das Beispiel Hexan.

Dazu müssen alle Alkane untersucht werden, deren längste Kohlenstoffkette höchstens 6 Kohlenstoffatome besitzen.

### (1) Alkanfunktion mit der längsten Kohlenstoffkette von 1

Analog zu den Mengen in Abschnitt 2 definieren wir hier  $L_1(C)$  als die Funktion, die alle Alkane mit einer maximalen Kettenlänge von einem Kohlenstoffatom angibt. Dies kann nur  $E_{=1}(C)$  selbst sein, also  $L_1(C) = C^1$

### (2) Alkanfunktion mit der längsten Kohlenstoffkette von 2

Mit  $L_2(C)$  definieren wir die Funktion, die alle Alkane mit einer maximalen Kettenlänge von genau zwei Kohlenstoffatomen enthält. Dies kann nur Ethan sein, also  $L_2(C) = C^2$ .

### (3) Alkanfunktion mit der längsten Kohlenstoffkette von 3

Bei den folgenden Alkanen ist die Vorgehensweise genau so wie bei der Konstruktion der Alkane in Abschnitt 2. Da 3 eine ungerade Zahl ist, besteht das Zentrum aus einem Kohlenstoffatom. An dieses können nun vier Äste mit höchstens einem Kohlenstoffatom angehängt werden, wobei aber mindestens zwei von ihnen auch tatsächlich 1 Kohlenstoffatom besitzen müssen, sonst würde das entstehende Alkan nicht eine längste Kette von drei Kohlenstoffatomen aufweisen.

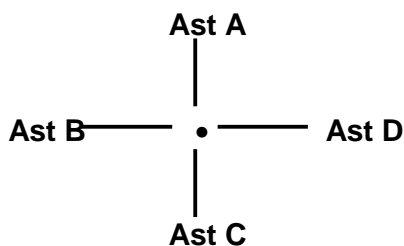


Abbildung 15: Bildung eines Alkans mit einer längsten ungeraden Kohlenstoffkette

Folgende drei Möglichkeiten sind daher denkbar:

(a) 2 Äste der Längen  $<1$  (H-Atom) und 2 Äste der Längen  $=1$  (C-Atom):

$$\text{für Fall a gilt: } C^0 \cdot C^0 \cdot C^1 \cdot C^1 = C^2$$

(b) 1 Ast der Länge  $<1$  und 3 Äste der Längen  $=1$ :

$$\text{für Fall b gilt: } C^0 \cdot C^1 \cdot C^1 \cdot C^1 = C^3$$

(c) 4 Äste der Längen  $=1$ :

$$\text{für Fall c gilt: } C^1 \cdot C^1 \cdot C^1 \cdot C^1 = C^4$$

Für alle drei Fälle zusammen gilt daher für  $L_3(C) = C \cdot [C^2 + C^3 + C^4] = C^3 + C^4 + C^5$ , also

$$L_3(C) = C^3 + C^4 + C^5,$$

Die Multiplikation mit C wird wieder nötig, weil im Zentrum ein Kohlenstoffatom hinzugefügt wird.

#### (4) Alkanfunktion mit der längsten Kohlenstoffkette von 4

4 ist eine gerade Zahl, daher werden am Zentrum des Moleküls (Atombindung) 2 Äste angefügt, die genau die Länge 2 besitzen.

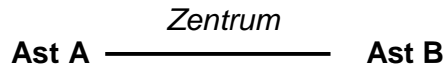


Abbildung 16: Bildung eines Alkans mit einer längsten geraden Kohlenstoffkette

Dazu müssen aus  $E_{=2}(C)$  genau 2 Äste ausgewählt werden.

Wegen  $E_{=2}(C) = C^2 + C^3 + C^4$  ist dies auf  $P_2(E_{=2}(C))$  Arten möglich.

$P_2(E_{=2}(C))$  wurde oben schon berechnet:

$$\text{Es ist } P_2(E_{=2}(C)) = C^4 + C^5 + 2C^6 + C^7 + C^8 = L_4(C)$$

$L_4(C)$  enthält bereits zwei mögliche Äste mit 7 bzw. 8 Kohlenstoffatomen ( $C^7$  bzw.  $C^8$ ).

Da aber Hexan nur 6 Kohlenstoffatome besitzt, können an dieser Stelle die Terme  $C^7$  und  $C^8$  einfach weggelassen werden.

#### (5) Alkanfunktion mit der längsten Kohlenstoffkette von 5

5 ist wieder eine ungerade Zahl, daher ist die Vorgehensweise analog zu  $L_3(C)$ . Auch hier müssen wieder drei Fälle unterschieden werden:

(a) 2 Äste der Längen  $<2$  und 2 Äste der Längen  $=2$ :

Dazu müssen aus  $E_{<2}(C)$  und aus  $E_{=2}(C)$  jeweils zwei Äste ausgewählt werden, dies ergibt

$$\begin{aligned} \text{für den Fall a: } & P_2(E_{<2}(C)) \cdot P_2(E_{=2}(C)) = P_2(C^0 + C^1) \cdot P_2(C^2 + C^3 + C^4) \\ &= \frac{(C^0 + C^1)^2 + (C^0 + C^2)}{2} \cdot \frac{(C^2 + C^3 + C^4)^2 + (C^4 + C^6 + C^8)}{2} \\ &= (C^0 + C^1 + C^2) \cdot (C^4 + C^5 + 2C^6 + C^7 + C^8) = C^4 + 2C^5 + 4C^6 + 4C^7 + 4C^8 + 2C^9 + C^{10} \end{aligned}$$

(b) 1 Ast der Länge  $<2$  und 3 Äste der Längen  $=2$ :

Dazu müssen aus  $E_{<2}(C)$  ein Ast und aus  $E_{=2}(C)$  drei Äste ausgewählt werden:

$$\begin{aligned} E_{<2}(C) \cdot P_3(E_{=2}(C)) &= (C^0 + C^1) \cdot P_3(C^2 + C^3 + C^4) \\ &= (C^0 + C^1) \cdot \frac{1}{6} \cdot [(C^2 + C^3 + C^4)^3 + 3(C^4 + C^6 + C^8)(C^2 + C^3 + C^4) + 2(C^6 + C^9 + C^{12})] \\ &= C^6 + 2C^7 + 3C^8 + 4C^9 + 4C^{10} + 3C^{11} + 2C^{12} + C^{13} \end{aligned}$$

(c) 4 Äste der Längen  $=2$ :

Dazu müssen vier Äste aus  $E_{=2}(C)$  ausgewählt werden, also  $P_4(E_{=2}(C))$  gebildet werden.

Ähnlich wie bei  $P_3$  erhält man für  $P_4$  folgende Formel:

$$P_4(E(C)) = \frac{E^4(C) + 6E^2(C) \cdot E(C^2) + 3E^2(C^2) + 8E(C) \cdot E(C^3) + 6E(C^4)}{24}$$

Der interessierte Leser wird für die Herleitung wieder auf den Anhang verwiesen.

Im Fall c ergibt sich:  $P_4(E_{=2}(C)) =$

$$\frac{1}{24} \cdot [(C^2+C^3+C^4)^4 + 6(C^2+C^3+C^4)^2 \cdot (C^4+C^6+C^8) + 3(C^4+C^6+C^8)^2 + 8(C^2+C^3+C^4) \cdot (C^6+C^9+C^{12}) + 6(C^8+C^{12}+C^{16})] = C^8 + C^9 + 2C^{10} + 2C^{11} + 3C^{12} + 2C^{13} + 2C^{14} + C^{15} + C^{16}$$

Für die drei Möglichkeiten a, b und c ergeben sich damit zusammen:

$$C^4 + 2C^5 + 4C^6 + 4C^7 + 4C^8 + 2C^9 + C^{10} + C^6 + 2C^7 + 3C^8 + 4C^9 + 4C^{10} + 3C^{11} + 2C^{12} + C^{13} + C^8 + C^9 + 2C^{10} + 2C^{11} + 3C^{12} + 2C^{13} + 2C^{14} + C^{15} + C^{16} \\ = C^4 + 2C^5 + 5C^6 + 6C^7 + 8C^8 + 7C^9 + 7C^{10} + 5C^{11} + 5C^{12} + 3C^{13} + 2C^{14} + C^{15} + C^{16}$$

Diese Summe muss allerdings noch mit C multipliziert werden, da das Zentrum (in diesem ungeraden Falle ein C-Atom) angefügt wird und sich damit die Kohlenstoffanzahl um eines erhöht:

$$L_5(C) = C^5 + 2C^6 + 5C^7 + 6C^8 + 8C^9 + 7C^{10} + 7C^{11} + 5C^{12} + 5C^{13} + 3C^{14} + 2C^{15} + C^{16} + C^{17}$$

Die Summe der Koeffizienten beträgt 53, d. h. es gibt 53 Alkane, deren längste Kette aus genau 5 Kohlenstoffatomen bestehen (vgl. Abschnitt 2).

Auch hier könne zur Vereinfachung wieder alle Terme ab  $C^7$  weggelassen werden, da diese für die Isomere von Hexan nicht relevant sind.

Fassen wir die Konstruktion von  $L_5(C)$  zusammen:

$$\text{Fall a: } 2 \text{ Äste der Längen } <2 \text{ und } 2 \text{ Äste der Längen } =2: P_2(E_{<2}(C)) \cdot P_2(E_{=2}(C))$$

$$\text{Fall b: } 1 \text{ Ast der Länge } <2 \text{ und } 3 \text{ Äste der Längen } =2: E_{<2}(C) \cdot P_3(E_{=2}(C))$$

$$\text{Fall c: } 4 \text{ Äste der Längen } =2: P_4(E_{=2}(C))$$

Zusammen ergibt sich unter Beachtung der Multiplikation mit C:

$$L_5(C) = C \cdot [P_2(E_{<2}(C)) \cdot P_2(E_{=2}(C)) + E_{<2}(C) \cdot P_3(E_{=2}(C)) + P_4(E_{=2}(C))]$$

Allgemein erhält man die ungeraden Alkane  $E_{2n+1}(C)$  mit einer längsten Kette von  $(2n+1)$  Kohlenstoffatomen durch folgenden Algorithmus:

```

begin
    
$$L_{2n+1}(C) = C \cdot [P_2(E_{<n}(C)) \cdot P_2(E_{=n}(C)) + E_{<n}(C) \cdot P_3(E_{=n}(C)) + P_4(E_{=n}(C))]$$

end.
```

Pseudocode 5 für die Konstruktion von Alkanen mit einer längsten ungeraden Kohlenstoffkette von  $(2n+1)$  Kohlenstoffatomen.

## (6) Alkanfunktion mit der längsten Kohlenstoffkette von 6

$n = 6$  ist wieder eine gerade Zahl, sodass analog zu  $n=4$  wieder zwei Äste aus  $E_{=3}(C)$  an das Zentrum der kovalenten Bildung angehängt werden. Dazu müssen wieder zwei Äste aus  $E_{=3}(C)$  in aufsteigender Reihenfolge ausgewählt werden. Dies ist mit  $P_2(E_{=3}(C))$  möglich:

$$\begin{aligned}L_6(C) &= P_2(E_{=3}(C)) = P_2(C^3+2C^4+4C^5+4C^6+5C^7+4C^8+4C^9+3C^{10}+2C^{11}+C^{12}+C^{13}) \\&= \frac{1}{2} \cdot [(C^3+2C^4+4C^5+4C^6+5C^7+4C^8+4C^9+3C^{10}+2C^{11}+C^{12}+C^{13})^2 + \\&\quad (C^6+2C^8+4C^{10}+5C^{12}+5C^{14}+4C^{16}+4C^{18}+3C^{20}+2C^{22}+C^{24}+C^{26})] \\&= C^6+2C^7+7C^8+12C^9+23C^{10}+30C^{11}+42C^{12}+47C^{13}+55C^{14}+53C^{15}+53C^{16}+45C^{17}+40C^{18}+29C^{19} \\&\quad +23C^{20}+14C^{21}+10C^{22}+5C^{23}+3C^{24}+C^{25}+C^{26} = L_6(C)\end{aligned}$$

Die Summe der Koeffizienten beträgt 496 (vgl. Punkt 2), d. h. es gibt 496 Alkane, deren längste Kette aus 6 Kohlenstoffatomen bestehen.

Auch hier können zur Vereinfachung wieder alle Terme ab  $C^7$  weggelassen werden.

Allgemein ergibt sich für gerade Alkane folgender Pseudocode:

```
begin
    L2n(C) = P2(C=n(C))
end.
```

Pseudocode 6 für die Konstruktion von Alkanen, deren längste Kette aus einer geraden Kohlenstoffanzahl von  $2n$  besteht.

Um die Isomere aller Alkane zu bestimmen, reichen die  $L_1$  bis  $L_6$  aus, da es kein Hexanisomer gibt mit einer längsten Kette von mehr als 6 Kohlenstoffatomen.

## C. Bildung einer allgemeinen Alkanfunktion $A_n(C)$

Um alle Alkane zu finden, die eine längste Kohlenstoffkette von höchstens 6 Kohlenstoffatomen besitzen, brauchen nur noch  $L_1$  bis  $L_6$  aufsummiert werden:

$$\begin{aligned}A_6(C) &= L_1(C) + L_2(C) + \dots + L_6(C) \\&= (C^1) + (C^2) + (C^3 + C^4 + C^5) + (C^4 + C^5 + 2C^6 + C^7 + C^8) + (C^5 + 2C^6 + 5C^7 + 6C^8 + 8C^9 + \\&\quad 7C^{10} + 7C^{11} + 5C^{12} + 5C^{13} + 3C^{14} + 2C^{15} + C^{16} + C^{17}) + (C^6 + 2C^7 + 7C^8 + 12C^9 + 23C^{10} + \\&\quad 30C^{11} + 42C^{12} + 47C^{13} + 55C^{14} + 53C^{15} + 53C^{16} + 45C^{17} + 40C^{18} + 29C^{19} + 23C^{20} + 14C^{21} + \\&\quad 10C^{22} + 5C^{23} + 3C^{24} + C^{25} + C^{26}) \\&= C^1 + C^2 + C^3 + 2C^4 + 3C^5 + 5C^6 + \dots\end{aligned}$$

Die Summanden ab  $C^7$  sind für die Isomeren von Hexan uninteressant.

Da die Hochzahl immer die Anzahl der Kohlenstoffatome angibt, kann aus dieser Summe folgendes abgelesen werden:

Unter allen möglichen Alkanen gibt es **ein** Isomer mit einem Kohlenstoffatom (Methan), **ein** Isomer mit zwei Kohlenstoffatomen (Ethan), **ein** Isomer mit drei Kohlenstoffatomen (Propan), **zwei** Isomere mit 4 Kohlenstoffatomen (Butan), **drei** Isomere mit 5 Kohlenstoffatomen (Pentan) und **fünf** Isomere mit 6 Kohlenstoffatomen (Hexan).

Die restlichen Zahlen ab  $C^7$  werden erst für die folgenden Isomere benötigt, sind aber für Hexan nicht relevant.

An den Koeffizienten des Polynoms  $A_n(C)$  kann die jeweilige Isomerenzahl des betreffenden Alkans abgelesen werden:

begin

$$A_n(C) = \sum_{k=1}^n L_k(C)$$

end.

Pseudocode 7 für die Funktion, die die Anzahl der Isomeren aller möglichen Alkane bis  $n$  angibt.

## Anhang

### Herleitung der Formel für $P_3$

Gegeben ist eine Funktion  $E(C) = p \cdot C^a + q \cdot C^b + r \cdot C^c + \dots$

Die Funktion  $P_3(E(C))$  gibt die Alkanfunktion an, wenn aus allen der  $n = p + q + r + \dots$  Ästen  $C^a, C^b, C^c, \dots$  genau drei ausgewählt werden, wobei alle  $p$  Äste  $C^a$  natürlich verschiedene Äste sind, aber die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen (nämlich genau  $a$ ) besitzen.

Beispiel: zwei Äste mit  $a$  Kohlenstoffatomen ( $C^a$ ) und ein Ast mit  $b$  Kohlenstoffatomen ( $C^b$ )  
Die drei Äste zusammen besitzen insgesamt  $a + a + b = 2a + b$  Kohlenstoffatome, kann also in der Form  $C^{2a+b}$  dargestellt werden.

In  $P_3$  sollen alle möglichen Kombinationen erfasst werden, wobei jeder Ast auch beliebig oft verwendet werden darf.

Um diese Formel zu entwickeln, sind einige Fallunterscheidungen nötig. Dabei wird versucht, das Gesamtproblem auf kleinere Teilprobleme aufzuteilen, die leichter zu lösen sind bzw. auf schon gelöste Teilprobleme zurückzuführen sind.

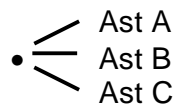
Bei  $P_3$  wird das Problem in folgende drei Fälle unterteilt:

1. Fall: dreimal den gleichen Ast auswählen
2. Fall: zweimal den gleichen und ein davon verschiedenen Ast auswählen
3. Fall: drei verschiedene Äste auswählen



1. Fall: Aus  $E(C) = p \cdot C^a + q \cdot C^b + r \cdot C^c + \dots$  wird dreimal der gleiche Ast ausgewählt.

Dieser Fall soll in Kurzform als  $[aaa]$  dargestellt werden (dreimal den gleichen Ast aus  $E(C)$  auswählen).



Wegen  $C^a \cdot C^a \cdot C^a = C^{3a} = (C^a)^3$ ,  $C^b \cdot C^b \cdot C^b = C^{3b} = (C^b)^3$  usw.

gilt im 1. Fall analog zur Herleitung von  $P_2$ :  $E(C^3)$

2. Fall: Aus  $E(C)$  werden genau zwei gleiche Äste ausgewählt.

Kurzdarstellung:  $[aab]$  (ein Ast unterscheidet sich von den beiden gleichen Ästen)

Dazu werden zunächst zwei gleiche Äste  $[aa]$  mit einem beliebigen dritten Ast  $[a]$  kombiniert (also zusammen  $[aa][a]$ ), wobei der dritte Ast mit den ersten beiden aber identisch sein kann. Dies darf aber im Fall 2 nicht sein, so dass die Identität aller drei Äste (Fall 1) wieder subtrahiert werden muss.

Für den Fall 2 gilt daher:  $[aab] = [aa][a] - [aaa]$

Dafür kann jedoch leicht eine Formel entwickelt werden.

Für  $[aa]$  lautet die Formel  $E(C^2)$  (vgl. Herleitung von  $P_2 - 1.$  Fall)

Für  $[a]$  lautet die Formel lediglich  $E(C)$  (einen beliebigen Ast auswählen).

Für  $[aaa]$  wurde schon eine Formel im 1. Fall von  $P_3$  hergeleitet.

Im 2. Fall gilt daher insgesamt:  $[aab] = [aa][a] - [aaa] = E(C^2) \cdot E(C) - E(C^3)$

3. Fall: Aus  $E(C)$  werden drei verschiedene Objekte ausgewählt.

Kurzdarstellung:  $[abc]$

Dazu werden zunächst zwei beliebige Äste  $[ab]$  ausgewählt und diese dann mit einem weiteren beliebigen Ast  $[a]$  kombiniert:  $[ab][a]$ .

Der dritte beliebige Ast  $[a]$  darf im 3. Fall jedoch nicht mit den beiden bereits ausgewählten Ästen  $[ab]$  übereinstimmen, sodass dieser Fall abgezogen werden muss. Dieser Fall kann als  $[aab]$  symbolisiert werden, sodass sich  $[ab][a] - [aab]$  ergibt.

Dieser Term liefert jedoch noch nicht den Fall 3. In  $[abc]$  sind drei verschiedene Äste in aufsteigender Reihenfolge enthalten.  $[ab][a]$  enthält jedoch alle Kombinationen von zwei verschiedenen Ästen mit einem beliebigen Ast, sodass der beliebige Ast unter Beachtung der Reihenfolge auch vor  $a$  bzw. zwischen  $a$  und  $b$  bzw. nach  $b$  vorkommen kann. Da alle Äste aber in aufsteigender Reihenfolge aufgeführt werden müssen, muss diese Differenz  $[ab][a] - [aab]$  noch durch 3 dividiert werden

Endformel im Fall 3:

$$[abc] = \frac{[ab][a] - [aab]}{3}$$

Nach  $P_2 - 2$ . Fall ist  $[ab] = \frac{E^2(C) - E(C^2)}{2}$  und  $[a] = E(C)$

Nach  $P_3 - 2$ . Fall ist  $[aab] = E(C^2) \cdot E(C) - E(C^3)$

Damit gilt für  $[abc]$  und den 3. Fall:

$$\begin{aligned} [abc] &= \frac{[ab][a] - [aab]}{3} = \frac{\frac{E^2(C) - E(C^2)}{2} \cdot E(C) - (E(C^2) \cdot E(C) - E(C^3))}{3} \\ &= \frac{E^3(C) - E(C^2) \cdot E(C) - 2E(C^2) \cdot E(C) + 2E(C^3)}{6} = \frac{E^3(C) - 3E(C^2) \cdot E(C) + 2E(C^3)}{6} \end{aligned}$$

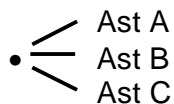
4. Fall: Aus  $E(C)$  werden drei beliebige Äste ausgewählt (Zusammenfassung der Fälle 1 bis 3):

$$\begin{aligned} [aaa] + [aab] + [abc] &= E(C^3) + E(C^2) \cdot E(C) - E(C^3) + \frac{E^3(C) - 3E(C^2) \cdot E(C) + 2E(C^3)}{6} \\ &= \frac{6E(C^3) + 6E(C^2) \cdot E(C) - 6E(C^3) + E^3(C) - 3E(C^2) \cdot E(C) + 2E(C^3)}{6} \\ &= \frac{E^3(C) + 3E(C^2) \cdot E(C) + 2E(C^3)}{6} \end{aligned}$$

#### Herleitung von $P_4$

Um diese Formel herzuleiten, wird das Gesamtproblem auch hier wieder in einfacher lösbarer Einzelfälle aufgegliedert.

Bei der Auswahl von 4 Ästen mit Wiederholung unter Berücksichtigung der Reihenfolge sind folgende Fälle möglich:



1. Fall: Aus  $E(C)$  wird viermal das gleiche Objekte ausgewählt [aaaa]
2. Fall: Aus  $E(C)$  wird genau dreimal das gleiche Objekt ausgewählt [aaab]
3. Fall: Aus  $E(C)$  werden zweimal genau zwei gleiche Objekte ausgewählt [aabb]
4. Fall: Aus  $E(C)$  werden genau drei verschiedene Objekte ausgewählt [abc]
5. Fall: Aus  $E(C)$  werden vier verschiedene Objekte ausgewählt [abcd]

1. Fall: Analog wie bei  $P_3$  gilt hier für  $[aaaa] = E(C^4)$

2. Fall: Analog zum 2. Fall von  $P_2$  gilt hier entsprechend:  
 $[aaab] = [aaa][a] - [aaaa] = E(C^3) \cdot E(C) - E(C^4)$

$$3. \text{ Fall: } [aabb] = \frac{[aa][aa] - [aaaa]}{2} = \frac{E^2(C^2) - E(C^4)}{2}$$

Die Differenz muss durch 2 dividiert werden, weil es auf die Reihenfolge der beiden Äste a und b nicht ankommt: [aabb] ist daher identisch mit [bbaa]

$$4. \text{ Fall: } [aabc] = \frac{[aab][a] - [aaab]}{2} - [aabb]$$

Begründung: [aabc] enthält zwei gleiche und von diesen beiden noch einmal zwei verschiedene Äste.

Dazu wird zunächst von [aab] ausgegangen und dies mit einem beliebigen Ast [a] kombiniert. Darin werden aber auch diejenigen Fälle berücksichtigt, bei denen der neu hinzugefügte Ast [a] mit dem bereits doppelt vorhandenen Ast a aus [aab] identisch ist. Daher muss genau dieser Fall [aaab] subtrahiert werden. Da es auf die Reihenfolge der Objekte b und c in

[aabc] aber nicht ankommt, muss diese Differenz durch 2 dividiert werden:  $\frac{[aab][a] - [aaab]}{2}$

In diesem Term sind jedoch auch alle diejenigen Kombinationen enthalten, bei denen  $b = c$  ist also die Fälle [aabb]. Diese müssen daher auch noch abgezogen werden.

[aab] wurde schon im zweiten Fall von  $P_3$  bestimmt:  $[aab] = E(C^2) \cdot E(C) - E(C^3)$   
 [aaab] ist der 2. Fall von  $P_4$  und  
 [aabb] ist der 3. Fall von  $P_4$ .

Insgesamt folgt für den 4. Fall:

$$\begin{aligned} [aabc] &= \frac{[E(C^2) \cdot E(C) - E(C^3)] \cdot E(C) - [E(C^3) \cdot E(C) - E(C^4)]}{2} - \frac{E^2(C^2) - E(C^4)}{2} \\ &= \frac{1}{2} \cdot [E(C^2) \cdot E^2(C) - E(C^3) \cdot E(C) - E(C^3) \cdot E(C) + E(C^4) - E^2(C^2) + E(C^4)] \\ &= \frac{1}{2} \cdot E(C^2) \cdot E^2(C) + E(C^4) - E(C^3) \cdot E(C) - \frac{1}{2} \cdot E^2(C^2) \end{aligned}$$

$$5. \text{ Fall: } [abcd] = \frac{[abc][a] - [aabc]}{4}$$

Begründung: Um vier verschiedene Äste zu erhalten, werden zunächst drei verschiedene Äste [abc] mit einem beliebigen Ast [a] kombiniert. Davon müssen jedoch diejenigen Fälle abgezogen werden, für das der beliebige Ast [a] mit einem der ersten drei Äste übereinstimmt [aabc].

Diese Differenz muss jedoch noch durch 4 dividiert werden, weil der neu hinzukommende Ast d an vier verschiedenen Positionen vorkommen kann: vor a, zwischen a und b, zwischen b und c und nach c. Diese Fälle dürfen jedoch hier nur einmal gezählt werden, da die Objekte in aufsteigender Reihenfolge angeordnet werden sollen.

$$[abc] \text{ wurde schon im 3. Fall bei } P_3 \text{ bestimmt: } \frac{E^3(C) - 3E(C^2) \cdot E(C) + 2E(C^3)}{6}$$

$$\text{und } [aabc] \text{ wurde im 4. Fall bei } P_4 \text{ bestimmt: } \frac{1}{2} \cdot E(C^2) \cdot E^2(C) + E(C^4) - E(C^3) \cdot E(C) - \frac{1}{2} \cdot E^2(C^2)$$

Damit ergibt sich im Fall 5: [abcd]

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{4} \cdot \left\{ \left[ \frac{E^3(C) - 3E(C^2) \cdot E(C) + 2E(C^3)}{6} \right] \cdot E(C) - \left[ \frac{1}{2} \cdot E(C^2) \cdot E^2(C) + E(C^4) - E(C^3) \cdot E(C) - \frac{1}{2} \cdot E^2(C^2) \right] \right\} \\ &= \frac{1}{24} \cdot [E^4(C) - 3E(C^2) \cdot E^2(C) + 2E(C^3) \cdot E(C) - 3E(C^2) \cdot E^2(C) - 6E(C^4) + 6E(C^3) \cdot E(C) + 3E^2(C^2)] \\ &= \frac{1}{24} \cdot [E^4(C) - 6E(C^2) \cdot E^2(C) + 8E(C^3) \cdot E(C) - 6E(C^4) + 3E^2(C^2)] \end{aligned}$$

Alle 5 Fälle zusammen ergeben daher:

$$[aaaa] + [aaab] + [aabb] + [aabc] + [abcd] =$$

$$\begin{aligned} &E(C^4) + E(C^3) \cdot E(C) - E(C^4) + \frac{E^2(C^2) - E(C^4)}{2} + \frac{1}{2} \cdot E(C^2) \cdot E^2(C) + E(C^4) - E(C^3) \cdot E(C) - \frac{1}{2} \cdot E^2(C^2) \\ &+ \frac{1}{24} \cdot [E^4(C) - 6E(C^2) \cdot E^2(C) + 8E(C^3) \cdot E(C) - 6E(C^4) + 3E^2(C^2)] \\ &= \frac{1}{24} \cdot [E^4(C) + 6E(C^2) \cdot E^2(C) + 3E^2(C^2) + 8E(C^3) \cdot E(C) + 6E(C^4)] \end{aligned}$$

### **Anmerkung:**

Die Herleitungen zu  $P_3$  und  $P_4$  sind sehr langwierig. Diese beiden Formeln können auch einfacher hergeleitet werden. Dazu wird jedoch das „Lemma von Cauchy-Frobenius“ benötigt (empfehlenswert ist z. B. das Buch von Norman L. Biggs: „Discrete Mathematics“). Mit diesem Hilfssatz können obige Formeln schneller, anschaulicher und einfacher hergeleitet werden.

### **Autoren:**

Sascha Kurz, Universität Bayreuth. E-Mail: [sascha.kurz@uni-bayreuth.de](mailto:sascha.kurz@uni-bayreuth.de)

Armin Moritz, Johanneum-Gymnasium in Herborn, E-Mail: [arminmoritz@gmx.de](mailto:arminmoritz@gmx.de)