

BEBERAPA APLIKASI GRAF DAN KOMBINATORIAL UNTUK MENENTUKAN JUMLAH ISOMER SENYAWA KIMIA

Reisha Humaira – NIM 13505047

*Program Studi Teknik Informatika Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10, Bandung*

E-mail : if15047@students.if.itb.ac.id

Abstrak

Makalah ini membahas tentang aplikasi beberapa konsep yang ada pada matematika diskrit dalam ilmu kimia. Pembahasan pada makalah ini ditekankan pada aplikasi teori graf dan kombinatorial untuk menghitung jumlah isomer beberapa senyawa kimia. Perhitungan yang dibahas meliputi penentuan jumlah isomer pada senyawa karbon dan senyawa klorin.

Masalah perhitungan jumlah isomer senyawa kimia telah diteliti selama lebih dari 125 tahun. Berbagai metode telah dikembangkan untuk menyelesaikan persoalan ini. Awalnya digunakan metode “*draw and count*”. Ini sebuah metode yang sangat sederhana, dan tentunya hanya bisa diterapkan pada senyawa kimia yang strukturnya sederhana pula.

Sekitar tahun 1874, Arthur Cayley menghitung jumlah isomer yang dimiliki oleh senyawa alkana menggunakan graf. Dari sini lahir konsep *Cayley graph* dan *Cayley tree*. Struktur senyawa alkana digambarkan sebagai graf. Jumlah isomer yang ada berkorespondensi dengan jumlah graf yang bisa dibuat. Graf yang dibuat tetap harus sesuai dengan kaidah-kaidah yang ada dalam kimia. Karena struktur graf dari senyawa alkana merupakan pohon, maka perhitungan dilakukan melalui pohon, yaitu *Cayley tree*.

Penghitungan jumlah isomer menggunakan pohon masih memiliki kekurangan. Tahun 1936, George Pólya menggunakan metode kombinatorial untuk menentukan jumlah isomer. Struktur suatu senyawa kimia digambarkan dengan graf yang sesuai, selanjutnya menggunakan serangkaian perhitungan yang melibatkan permutasi dan kombinasi akan diperoleh rumusan umum untuk menghitung jumlah isomer senyawa tersebut. Perhitungan dengan metode ini ternyata memberikan hasil yang lebih baik dan bisa diaplikasikan lebih luas lagi.

Kata kunci: aplikasi graf, aplikasi kombinatorial, isomer kimia, Cayley, Pólya's Enumeration Theorem.

1. Pendahuluan

Berbagai teori dalam matematika diskrit bisa diaplikasikan dalam ilmu kimia. Teori graf bisa diterapkan dalam struktur kuantum elektronis, mekanika molekul, simulasi fase kondensasi, desain struktur molekul, polimer, topografi energi potensial, dan makromolekul biologik (termasuk protein). Belakangan, penerapan graf dan kombinatorial terutama berkaitan dengan isomer struktur molekul terutama molekul yang mengandung karbon, serta spektroskopi.

Isomerisme bahan kimia merupakan konsep yang sangat penting dalam kimia modern. Suatu pertanyaan klasik yang sering diajukan tentang konsep isomer ini adalah berapakah jumlah isomer yang dimiliki oleh suatu senyawa. Pada

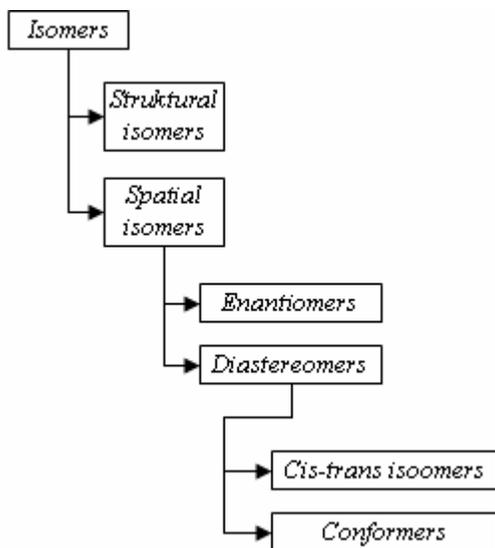
awal dikenalnya isomer dalam kimia, jumlah isomer dari suatu senyawa ditentukan dengan cara menggambar lalu menghitungnya (“*draw and count*” method). Metode ini mungkin dilakukan terhadap senyawa yang mempunyai struktur yang sederhana. Akan tetapi, secara umum dibutuhkan metode yang lebih rasional.

Tahun 1874, Cayley menghitung jumlah isomer senyawa alkana menggunakan konsep graf. Metode lain juga terus dikembangkan. Tahun 1936, metode penghitungan jumlah isomer semakin maju. George Pólya membuat teorema yang sangat penting untuk kimia teoritis. Pólya memakai kombinatorial untuk menentukan jumlah isomer senyawa kimia. Teori Pólya ini sangat relevan untuk berbagai jenis perhitungan kombinatorik.

2. Konsep Isomer dalam Kimia

Isomer pertama kali dikenal pada tahun 1827. Friedrich Woehler menemukan bahwa antara *cyanic acid* dan *fulminic acid* terdapat karakteristik yang berbeda, padahal keduanya memiliki komposisi kimia yang identik. Saat itu, pengetahuan yang berkembang, bahan kimia akan berbeda karakteristiknya hanya jika memiliki komposisi kimia yang berbeda pula. Kemudian tahun 1828 Woehler juga menemukan hal yang sama antara *urea* dan *ammonium cyanate*. Pada tahun 1830, Jöns Jakob Berzelius menggunakan istilah *isomer* untuk menggambarkan fenomena ini.

Dalam kimia, senyawa-senyawa kimia yang mempunyai komposisi atom penyusun (rumus kimia) yang sama, tetapi struktur kimianya berbeda disebut isomer. Isomer dikelompokkan sebagai berikut.



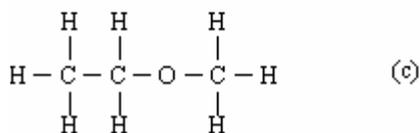
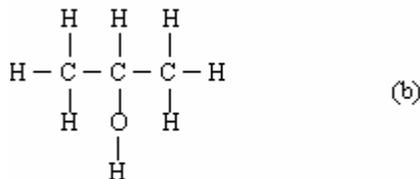
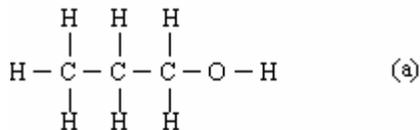
Gambar 1 Pengelompokan isomer

1. Isomer struktur (*structural isomers/ constitutional isomers*)

Pada isomer struktur, atom-atom atau gugus fungsi penyusun senyawa tersusun dengan cara yang berbeda. Pada senyawa organik, isomer struktur ini bisa dibedakan lagi atas isomer posisi (*position isomerism*) dan isomer fungsional (*functional group isomerism*). Isomer posisi berkaitan dengan posisi atom yang berbeda pada

senyawa yang masih berada dalam satu gugus fungsi, sementara isomer fungsional berkaitan dengan isomer pada gugus fungsi yang berbeda.

Contoh :



Gambar 2 Isomer struktur

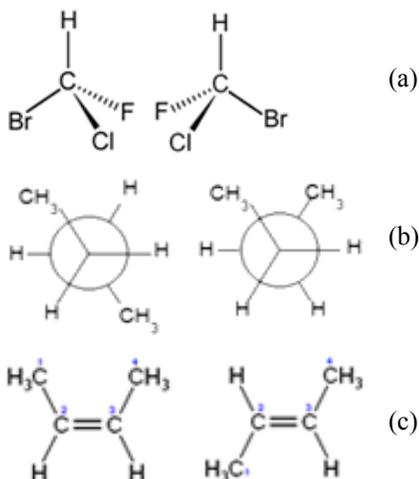
(a) dengan (b) adalah isomer posisi, sementara (a) dengan (c) atau (b) dengan (c) adalah isomer fungsional.

2. Isomer ruang (*spatial isomers/ stereoisomers*)

Pada isomer ruang, struktur dari susunan atom penyusun senyawa adalah sama, tetapi posisi atom-atom itu secara geometri dalam ruang berbeda. Isomer ruang dibedakan atas *enantiomers* dimana isomer tersebut saling bercerminan dan *diastereomers* di mana isomer tidak saling bercerminan.

Diastereomers dibagi lagi atas dua kelompok, yaitu *conformational isomerism (conformers)* jika isomer bisa diperoleh dari rotasi ikatan kimianya dan *cis-trans isomerism* jika rotasi tidak mungkin dilakukan. Akan tetapi perlu digarisbawahi bahwa tidak semua *conformers* termasuk *diastereomers* jika hasil rotasi pada *conformers* saling bercerminan.

Contoh :



Gambar 3 Isomer ruang

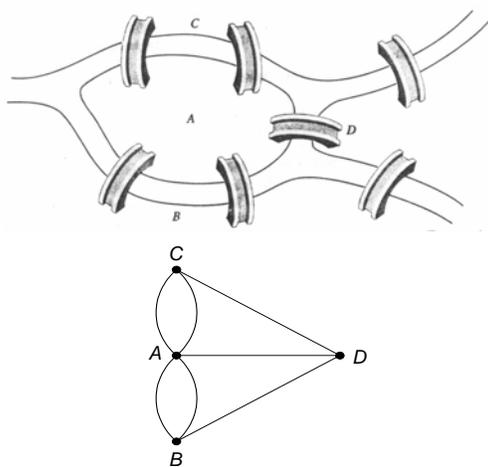
(a) adalah *enantiomers*, (b) adalah *conformers*, dan (c) adalah *cis-trans isomerism*

Dalam makalah ini, isomer yang dimaksud adalah isomer struktur. Jadi, istilah “isomer” mengacu kepada isomer struktur.

3. Aplikasi Graf untuk Menghitung Jumlah Isomer Senyawa Karbon

3.1 Hubungan Graf dengan Ilmu Kimia

Sejarah graf dimulai dengan permasalahan tentang jembatan Königsberg yang ditulis oleh Leonhard Euler dalam paper-nya *Seven Bridges of Königsberg* (1736).



Gambar 4 Jembatan Königsberg dan graf yang merepresentasikannya

Lebih dari satu abad kemudian, Arthur Cayley mempelajari bagian dari graf, yaitu pohon. Studinya ini membawa banyak pengaruh ke dalam kimia teoritis. Cayley menghubungkan studinya tentang pohon dengan studi tentang komposisi kimia. Meleburnya ide yang datang dari matematika dengan ilmu kimia ini berkembang sebagai bagian dari perkembangan terminologi dasar dalam teori graf. Istilah graf (*graph*) sendiri diperkenalkan oleh Sylvester dalam paper-nya *Nature* tahun 1878.

Berbagai istilah dalam graf sebenarnya juga digunakan dalam kimia, hanya saja dengan nama yang berbeda.

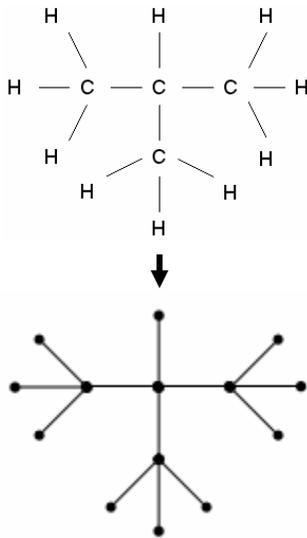
Istilah dalam Teori Graf	Istilah Kimia
<i>Graph</i> (graf)	<i>Structural formula</i> (rumus struktur)
<i>Vertex</i> (simpul)	<i>Atom</i>
<i>Edge</i> (sisi)	<i>Chemical bond</i> (ikatan kimia)
<i>Degree of vertex</i> (derajat simpul)	<i>Valency of atom</i> (valensi atom)
<i>Tree</i> (pohon)	<i>Acyclic structure</i>
<i>Bipartite graph</i>	<i>Alternant structure</i>
<i>Perfect matching</i>	<i>Kekule structure</i>
<i>Adjacency matrix</i>	<i>Huckel matrix</i>
<i>Characteristic polynomial</i>	<i>Secular polynomial</i>

Struktur senyawa kimia bisa digambarkan sebagai graf dengan atom-atom sebagai simpul dan ikatan antar atom sebagai sisi. Penggunaan graf untuk menggambarkan struktur senyawa kimia antara lain banyak ditemukan dalam kimia organik.

Hidrokarbon sebagai salah satu senyawa organik merupakan senyawa kimia yang hanya mengandung atom karbon dan hidrogen. Hidrokarbon bisa dibagi atas hidrokarbon asiklik (alifatik) dan siklik. Hidrokarbon asiklik memiliki struktur pohon, dan bisa dibagi atas tiga kelompok.

1. Alkana, hanya mengandung ikatan tunggal (σ), rumus umumnya C_nH_{2n+2} .
2. Alkena, mengandung ikatan rangkap (π), rumus umumnya C_nH_{2n} .
3. Alkuna, mengandung ikatan rangkap tiga (π), rumus umumnya C_nH_{2n-2} .

Struktur hidrokarbon asiklik dengan graf digambarkan sebagai berikut.

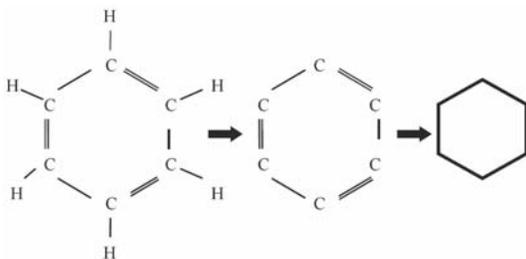


Gambar 5 Graf untuk hidrokarbon asiklik

Sementara hidrokarbon siklik ditandai dengan adanya struktur tertutup seperti cincin. Kelompok ini dibagi atas dua kategori.

1. Sikloalkana, hanya mengandung ikatan tunggal (σ), rumus umumnya C_nH_{2n} .
2. Hidrokarbon aromatik, berdasarkan permutasi molekul benzena, rumus umumnya C_6H_6 .

Struktur hidrokarbon siklik dengan graf bisa digambarkan sebagai berikut.



Gambar 6 Graf untuk hidrokarbon siklik

3.2 Penggunaan Graf Terkait dengan Isomer Senyawa Karbon

3.2.1 Cayley Graph

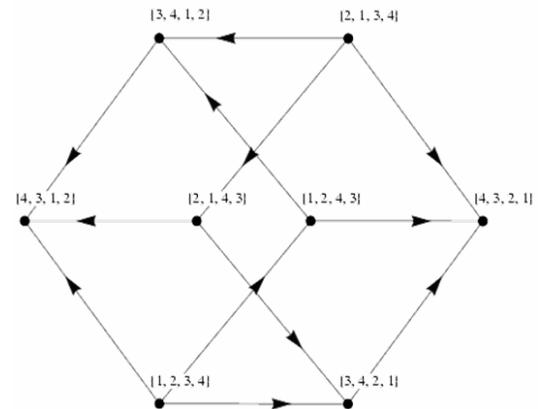
Misalkan G dan S himpunan di mana $S \subseteq G$ dan $I \notin S$. Cayley graph sehubungan dengan (G,S) didefinisikan sebagai graf berarah yang mempunyai suatu simpul yang berhubungan dengan elemen himpunan dan sisi berarah (g,h) sehingga $g \cdot h^{-1} \in S$.

Cayley graph yang juga dikenal dengan nama Cayley colour graph dibentuk sebagai berikut.

- Setiap elemen g_i dari G menjadi simpul v_i
- Setiap elemen s_i dari S menjadi warna c_i
- Terdapat sisi berarah dari v_1 ke v_2 jika $g_2 = g_1 \times s_i$.

Struktur Cayley graph tidaklah unik. Jika S mempunyai n elemen, maka tiap simpul akan mempunyai n busur masuk dan n busur keluar. Jika elemen S simetris (s^{-1} juga elemen S), maka sisi berarah yang menghubungkan s dan s^{-1} umumnya diganti dengan sebuah sisi tak berarah.

Cayley graph juga bisa terbentuk dari himpunan sejumlah permutasi $\{P_i\}$ elemen-elemen. Menghubungkan setiap pasangan permutasi $\{P_i, P_j\}$ jika $P_k \{P_i\} = P_j$ untuk $P_k \in S$ akan menghasilkan Cayley graph. Gambar berikut mengilustrasikan permutasi $\{1, 2, 4, 3\}$ dan $\{3, 4, 2, 1\}$ yang menghasilkan graf seperti kubus.



Gambar 7 Cayley graph

Berikut daftar graf yang merupakan Cayley graph yang tidak berarah yang dibentuk oleh sejumlah permutasi.

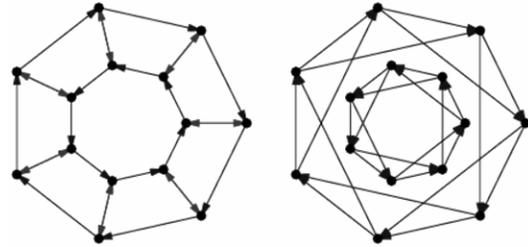
Cayley Graph	Permutasi
16-cell graph	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,1,3,4\}, \{2,1,4,3\}, \{3,4,1,2\}, \{3,4,2,1\}\}$
Circulant graph $Ci_{12}(1,3)$	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{1,2,4,3,5\}, \{2,1,3,5,4\}, \{2,1,5,4,3\}\}$
Complete bipartite graph $K_{4,4}$	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,1,3,4\}, \{3,4,2,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,1,3,4\}, \{3,4,1,2\}, \{4,3,2,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,5,6,3\}, \{2,1,4,5,6,3\}\}$

<i>Complete graph</i> K_6	$\{\{1,3,2\}, \{2,1,3\}, \{2,3,1\}, \{3,2,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,2,4\}, \{1,3,4,2\}, \{1,4,3,2\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,2,4\}, \{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}, \{1,4,3,2\}\}$
<i>Cubical graph</i>	$\{\{1,2,4,3\}, \{3,4,2,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,1,3,4\}, \{3,4,1,2\}\}$
	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{1,4,5,3,2\}\}$
<i>Cubic symmetric graph</i> $F_{24}A$	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,2,4\}, \{3,2,1,4\}\}$
	$\{\{1,2,3,4,6,5\}, \{2,5,4,6,3,1\}\}$
<i>Cubic symmetric graph</i> $F_{60}A$	$\{\{1,3,2,5,4\}, \{2,1,4,3,5\}, \{4,5,3,1,2\}\}$
<i>Cubic vertex-transitive graph</i> $Ct19$	$\{\{1,2,3,4,6,5\}, \{1,2,4,3,6,5\}, \{5,6,3,4,1,2\}\}$
<i>Cubic vertex-transitive graph</i> $Ct23$	$\{\{1,2,3,4,6,5\}, \{2,3,1,5,6,4\}\}$
<i>Cubic vertex-transitive graph</i> $Ct28$	$\{\{1,3,2,5,4\}, \{2,3,4,1,5\}\}$
<i>Cubic vertex-transitive graph</i> $Ct37$	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,2,4\}, \{3,4,1,2\}\}$
<i>Cubic vertex-transitive graph</i> $Ct38$	$\{\{1,2,3,4,5,7,6\}, \{2,3,1,6,7,4,5\}\}$
<i>Cubic vertex-transitive graph</i> $Ct41$	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,2,4\}, \{2,1,4,3\}\}$
<i>Cubic vertex-transitive graph</i> $Ct42$	$\{\{1,2,3,4,5,7,6\}, \{2,3,4,1,6,5,7\}\}$
<i>Cuboctahedral graph</i>	$\{\{1,3,4,2\}, \{2,3,1,4\}\}$
	$\{\{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}, \{2,3,1,4\}\}$
	$\{\{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}, \{2,3,1,4\}, \{3,1,2,4\}\}$
	$\{\{1,2,4,5,3\}, \{1,3,4,2,5\}\}$
<i>5-cycle graph</i>	$\{\{2,3,4,5,1\}, \{5,1,2,3,4\}\}$
<i>6-cycle graph</i>	$\{\{1,3,2\}, \{2,1,3\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,2,4\}\}$
	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{1,2,4,3,5\}\}$
<i>8-cycle graph</i>	$\{\{1,2,4,3\}, \{3,4,1,2\}\}$
	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{1,4,5,2,3\}\}$
<i>10-cycle graph</i>	$\{\{1,3,2,5,4\}, \{2,1,4,3,5\}\}$
<i>12-cycle graph</i>	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{2,1,4,3,5\}\}$
<i>Franklin graph</i>	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{1,2,4,3,5\}, \{2,1,3,5,4\}\}$

	$\{\{1,2,3,4,5,7,6\}, \{1,2,3,4,6,5,7\}, \{1,2,4,3,5,7,6\}\}$
<i>Great rhombicuboctahedral graph</i>	$\{\{1,2,3,4,5,7,6\}, \{1,2,3,4,6,5,7\}, \{1,3,2,5,4,7,6\}\}$
<i>Icosahedral graph</i>	$\{\{1,3,4,2\}, \{2,1,4,3\}, \{2,3,1,4\}\}$
	$\{\{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}, \{2,1,4,3\}, \{2,3,1,4\}\}$
	$\{\{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}, \{2,1,4,3\}, \{2,3,1,4\}, \{3,1,2,4\}\}$
<i>4-Möbius ladder</i>	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,1,4,3\}, \{3,4,1,2\}\}$
<i>Octahedral graph</i>	$\{\{1,3,2\}, \{2,1,3\}, \{2,3,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,2,4\}, \{1,3,4,2\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,2,4\}, \{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}\}$
	$\{\{1,2,4,5,3\}, \{2,1,4,5,3\}\}$
	$\{\{1,2,4,5,3\}, \{2,1,4,5,3\}\}$
<i>Pappus graph</i>	$\{\{1,2,3,4,6,5\}, \{2,3,1,5,4,6\}\}$
<i>2-path graph</i>	$\{\{2,1\}\}$
	$\{\{1,3,2\}\}$
<i>Pentatope graph</i>	$\{\{2,3,4,5,1\}, \{3,4,5,1,2\}\}$
<i>5-prism graph</i>	$\{\{1,3,2,5,4\}, \{2,4,1,5,3\}\}$
	$\{\{1,3,2,5,4\}, \{2,4,1,5,3\}\}$
<i>6-prism graph</i>	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{2,1,4,5,3\}\}$
	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{2,1,4,5,3\}\}$
<i>Small rhombicosidodecahedral graph</i>	$\{\{1,2,4,5,3\}, \{3,4,2,5,1\}\}$
<i>Small rhombicuboctahedral graph</i>	$\{\{1,3,4,2\}, \{2,3,4,1\}\}$
	$\{\{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}, \{2,3,4,1\}\}$
	$\{\{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}, \{2,3,4,1\}, \{4,1,2,3\}\}$
	$\{\{1,2,4,5,3\}, \{1,3,4,5,2\}\}$
<i>Snub cubical graph</i>	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,3,1,4\}, \{2,3,4,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,3,1,4\}, \{2,3,4,1\}, \{3,1,2,4\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,3,1,4\}, \{2,3,4,1\}, \{3,1,2,4\}, \{4,1,2,3\}\}$
<i>Square antiprism graph</i>	$\{\{1,2,4,3\}, \{3,4,1,2\}, \{3,4,2,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{3,4,1,2\}, \{3,4,2,1\}, \{4,3,1,2\}\}$
<i>Square graph</i>	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,1,3,4\}\}$

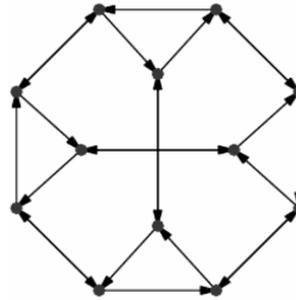
	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{1,3,2,4,5\}\}$
<i>Tesseract graph</i>	$\{\{1,2,3,4,6,5\}, \{1,2,4,3,5,6\}, \{3,4,2,1,5,6\}\}$
<i>Tetrahedral graph</i>	$\{\{2,1,4,3\}, \{3,4,2,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,1,3,4\}, \{2,1,4,3\}\}$
	$\{\{1,3,2,5,4\}, \{1,4,5,3,2\}\}$
<i>Triangle graph</i>	$\{\{2,3,1\}\}$
	$\{\{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}\}$
	$\{\{1,2,4,5,3\}, \{1,2,5,3,4\}\}$
<i>Triangular prism graph</i>	$\{\{1,3,2\}, \{2,3,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,4,2\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}\}$
	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{1,2,4,5,3\}\}$
<i>Truncated cubical graph</i>	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,3,1,4\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,3,1,4\}, \{3,1,2,4\}\}$
	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{1,3,4,2,5\}\}$
<i>Truncated dodecahedral graph</i>	$\{\{1,2,4,5,3\}, \{3,4,1,2,5\}\}$
<i>Truncated icosahedral graph</i>	$\{\{1,3,2,5,4\}, \{2,3,4,5,1\}\}$
<i>Truncated octahedral graph</i>	$\{\{1,2,4,3\}, \{2,3,4,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,2,4\}, \{2,1,3,4\}\}$
	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{1,3,4,5,2\}\}$
<i>Truncated tetrahedral graph</i>	$\{\{1,3,4,2\}, \{2,1,4,3\}\}$
	$\{\{1,3,4,2\}, \{1,4,2,3\}, \{2,1,4,3\}\}$
	$\{\{1,2,4,5,3\}, \{1,3,2,5,4\}\}$
<i>Utility graph $K_{3,3}$</i>	$\{\{1,3,2\}, \{2,1,3\}, \{3,2,1\}\}$
	$\{\{1,2,4,3\}, \{1,3,2,4\}, \{1,4,3,2\}\}$
	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{2,3,1,5,4\}\}$
	$\{\{1,2,3,5,4\}, \{2,3,1,5,4\}\}$

Sebagai contoh, *dihedral group D_7* adalah permutasi terhadap 14 elemen. Gambar di sebelah kiri menunjukkan *Cayley graph* untuk permutasi $(7, 1, 2, 3, 4, 5, 6)$ and $(7, 6, 5, 4, 3, 2, 1)$, sementara gambar di sebelah kanan adalah untuk D_7 yang dibentuk oleh $(7, 1, 2, 3, 4, 5, 6)$ and $(6, 7, 1, 2, 3, 4, 5)$.



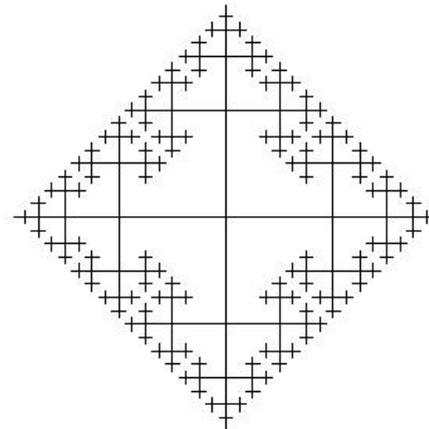
Gambar 8 Dihedral group D_7

Gambar berikut adalah *Cayley graph* untuk *alternating group A_4* menggunakan $(2, 1, 4, 3)$ dan $(2, 3, 1, 4)$ sebagai pembentuknya.



Gambar 9 Alternating group A_4

Cayley graph untuk himpunan tak terhingga menghasilkan bentuk geometri yang menarik. Sebagai contoh, *Cayley graph* untuk *free group* dengan dua elemen pembentuk digambarkan seperti berikut.



Gambar 10 Cayley graph untuk himpunan tak terhingga

3.2.2 Cayley Tree

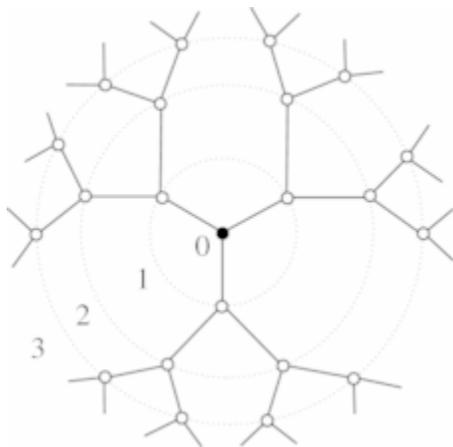
Cayley graph di mana setiap simpul terhubung dengan n simpul lainnya, dinamakan *n-Cayley tree*.



Gambar 11 Cayley tree

Gambar di atas menunjukkan sejumlah 3-Cayley tree, yang juga dikenal sebagai pohon biner (binary trees).

Cayley tree bisa digambarkan sebagai suatu struktur yang terus mengembang dari simpul pusat dengan semua simpul disusun melingkari simpul pada level sebelumnya seperti gambar berikut.



Gambar 12 3-Cayley tree

Jika h adalah tinggi pohon dan sebagai konvensi, akar pohon mempunyai $h = 0$, maka jumlah simpul pada aras (level) k bisa dihitung dengan

$$N_k = h(h-1)^{(k-1)} \text{ untuk } k > 0.$$

3.2.3 Jumlah Isomer Senyawa Alkana

Cayley mencoba menghitung jumlah isomer senyawa alkana C_nH_{2n+2} menggunakan 4-Cayley tree. Cayley menghubungkan struktur molekul alkana dengan graf, di mana atom-atom karbon adalah simpul dan ikatan kovalen antara atom karbon dengan hidrogen adalah sisi.

Hasil perhitungan Cayley bisa dilihat pada tabel berikut.

n	centered	bicentered	total
1	1	0	1
2	0	1	1
3	1	0	1

4	1	1	2
5	2	1	3
6	2	3	5
7	6	3	9
8	9	9	18
9	20	15	35
10	37	38	75
11	86	73	159
12	183	174	357
13	419	380	799

Kenyataannya terdapat sedikit kesalahan pada perhitungan Cayley. Herrmann (1880) menggunakan metode berbeda dengan Cayley dan memberikan hasil yang benar, 355 (untuk $n = 12$) dan 802 (untuk $n = 13$) untuk total isomer. Akan tetapi ia tidak menyebutkan jumlah untuk centered dan bicentered.

Istilah centered dan bicentered didefinisikan sebagai berikut. Suatu pohon dengan diameter $2m$ mempunyai sebuah simpul yang unik disebut center, pada titik tengah lintasan yang panjangnya $2m$. Pada pohon dengan diameter $2m+1$ terdapat pasangan simpul yang unik disebut bicenters, pada pertengahan lintasan yang panjangnya $2m+1$. Istilah ini diperkenalkan oleh Jordan sekitar tahun 1869.

Cayley menggunakan pendekatan dengan konsep center dan bicenters untuk menyederhanakan persoalan tentang pohon berakar (rooted trees). Namun pendekatan ini menjadi lemah karena konsep diameter pada pohon tidak relevan lagi. Mungkin karena itu para ahli yang lain tidak menggunakan metode Cayley ini.

Perhitungan Cayley terhadap jumlah isomer alkana ini bisa dijabarkan seperti berikut.

Untuk suatu k -Cayley trees, misalkan $T_{h,n}$ adalah jumlah pohon berakar $(k-1)$ -ary dengan n adalah simpul dan tinggi pohon maksimum h . Sebagai konvensi, pohon kosong mempunyai $h = -1$. $T_h(z) = \sum_{n \geq 0} T_{h,n} z^n$. Maka $T_{-1}(z) = 1$, $T_0(z) = 1+z$, dan untuk $h > 1$,

$$T_{h+1}(z) = 1 + z S_{k-1}(T_h(z))$$

di mana $S_m(f(z))$ adalah hasil dari substitusi $f(z)$ ke cycle index. Sebagai contoh,

$$S_3(f(z)) = (f(z)^3 + 3f(z)f(z^2) + 2f(z^3)) / 3!$$

Misalkan $C_{2h,n}$ adalah jumlah *center* dari k -Cayley trees dengan n adalah simpul dan $2h$ adalah diameter pohon. Ambil $C_{2h}(z) = \sum_{n \geq 0} C_{2h,n} z^n$. Dengan menghapus simpul *center* dan sisi yang berdekatan dengannya kita akan memperoleh sejumlah pohon yang berkorespondensi dengan k -tuple pohon berakar $(k-1)$ -ary dengan tinggi maksimum $h-1$. Paling tidak terdapat dua pohon yang tingginya tepat $h-1$. Karena itu

$$C_{2h} = (1 + z S_k(T_{h-1}(z))) - (1 + z S_k(T_{h-2}(z))) - (T_{h-1}(z) - T_{h-2}(z))(T_{h-1}(z) - 1)$$

Tiga ekspresi dalam persamaan di atas masing-masing menghitung k -tuple pohon dengan tinggi maksimum $h-1$, k -tuple pohon dengan tinggi maksimum $h-2$, dan pohon dengan tepat satu subpohon yang tingginya $h-1$.

Selanjutnya, misalkan C_n adalah jumlah k -Cayley trees dengan n buah simpul, dan $C(z) = \sum_{n \geq 0} C_n z^n$. Maka

$$C(z) = \sum_{h \geq 0} C_{2h}(z)$$

Untuk $k = 4$ diperoleh

$$C(z) = z + z^3 + z^4 + 2z^5 + 2z^6 + 6z^7 + 9z^8 + 20z^9 + 37z^{10} + 86z^{11} + 181z^{12} + 422z^{13} + \dots$$

Ini adalah perbaikan dari hasil perhitungan Cayley.

Untuk *bicenters*, perhitungannya lebih mudah. Misalkan $B_{2h+1,n}$ adalah jumlah *bicenter* dari k -Cayley trees dengan n adalah jumlah simpul dan $2h+1$ adalah diameter pohon. Ambil $B_{2h+1}(z) = \sum_{n \geq 0} B_{2h+1,n} z^n$, B_n adalah jumlah *bicenter* dari k -Cayley trees yang memiliki n simpul, dan $B(z) = \sum_{n \geq 0} B_n z^n$. Karena sebuah pohon *bicenter* berkorespondensi dengan pasangan pohon berakar $(k-1)$ -ary dengan tinggi tepat h diperoleh

$$B_{2h+1}(z) = S_2(T_h(z) - T_{h-1}(z))$$

dan

$$B(z) = \sum_{h \geq 0} B_{2h+1}(z)$$

Untuk $k = 4$ diperoleh

$$B(z) = z^2 + z^4 + z^5 + 3z^6 + 3z^7 + 9z^8 + 15z^9 + 38z^{10} + 73z^{11} + 174z^{12} + 380z^{13} + \dots$$

Selanjutnya, jumlah isomer untuk senyawa alkana dapat dihitung

$$C(z) + B(z) = z + z^2 + z^3 + 2z^4 + 3z^5 + 5z^6 + 9z^7 + 18z^8 + 35z^9 + 75z^{10} + 159z^{11} + 355z^{12} + 802z^{13} + \dots$$

Hasil perhitungan jumlah isomer senyawa alkana yang dilakukan oleh Henze dan Blair (n juga menunjukkan jumlah simpul) menggunakan perumusan di atas, bisa dilihat pada tabel berikut.

n	<i>centered</i>	<i>bicentered</i>	total
1	1	0	1
2	0	1	1
3	1	0	1
4	1	1	2
5	2	1	3
6	2	3	5
7	6	3	9
8	9	9	18
9	20	15	35
10	37	38	75
11	86	73	159
12	181	174	355
13	422	380	802
14	943	915	1858
15	2223	2124	4347
16	5225	5134	10359
17	12613	12281	24894
18	30513	30010	60523
19	74883	73401	148284
20	184484	181835	366319
21	458561	452165	910726
22	1145406	1133252	2278658
...

Di sini hasil perhitungan untuk $n = 19$ masih salah, 147284 seharusnya 148284.

Penghitungan jumlah isomer alkana juga dibahas oleh Schiff, Losanitsch, Henze dan Blaire, Perry, Pólya, Harary dan Norman, Lederberg, Read, Robinson, Harary dan Balaban, Bergeron, serta Labelle dan Leroux. Mereka tidak menggunakan metode yang dipakai Cayley. Yang jelas, sejauh ini mereka tidak membahas jumlah untuk isomer *centered* dan *bicentered*.

Kesalahan yang ada pada hasil perhitungan Cayley membuat permasalahan ini terus dikembangkan oleh para ahli untuk memperoleh hasil yang lebih baik.

4. Aplikasi Kombinatorial untuk Menghitung Jumlah Isomer Senyawa Klorin

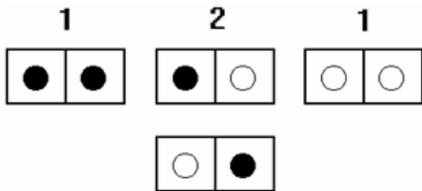
Metode Cayley terus dikembangkan hingga pada tahun 1936 George Pólya memperkenalkan teoremanya (*Pólya's Enumeration Theorem*), teori yang cukup penting dalam kimia teoritis.

Dalam tulisannya, Pólya menggunakan metode kombinatorial, cara yang lebih singkat dan ilustratif untuk menghitung jumlah isomer senyawa kimia. Metode ini bisa diilustrasikan seperti contoh berikut.

Misalkan kita mempunyai sebuah kotak dan sejumlah manik-manik untuk membuat sebuah kalung. Manik-manik tersebut terdiri atas dua warna, yakni hitam (b) dan putih (w). Jika kita ingin meletakkan sebuah manik-manik ke dalam kotak tersebut, ada dua cara yang bisa dilakukan, yaitu memasukkan manik-manik berwarna hitam atau manik-manik berwarna putih. Dua cara ini diperoleh dari $b+w$.



Jika ada dua buah kotak yang berbeda, ada empat cara yang bisa dilakukan untuk memasukkan sebuah manik-manik di setiap kotak seperti pada gambar berikut.



Empat cara ini diperoleh dari persamaan

$$(b+w)^2 = b^2 + 2bw + w^2$$

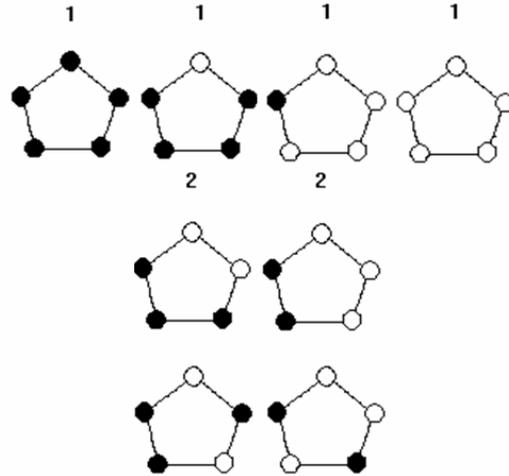
Secara umum, jika terdapat n buah kotak, banyaknya cara yang bisa dilakukan untuk memasukkan sebuah manik-manik ke tiap kotak bisa dihitung dengan

$$(b+w)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} b^{n-k} w^k$$

di mana terdapat $n-k$ buah kotak yang berisi manik-manik hitam dan k buah kotak yang berisi manik-manik putih dan

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

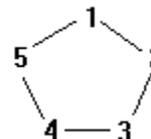
Sekarang misalkan kita akan membuat sebuah kalung menggunakan lima buah manik-manik. Gambar berikut menunjukkan semua kemungkinan yang ada.



Persoalan ini tidak bisa disamakan dengan persoalan memasukkan manik-manik ke dalam lima buah kotak. Untuk persoalan memasukkan manik-manik ke kotak, kemungkinan yang ada dihitung dengan

$$(b+w)^5 = b^5 + 5b^4w + 10b^3w^2 + 10b^2w^3 + 5bw^4 + w^5$$

Sementara untuk kalung, manik-manik itu tersusun melingkar, bentuk yang simetris dianggap sama. Persamaan di atas tidak bisa digunakan. Hal ini akan sama dengan persoalan permutasi siklik



yang menghasilkan permutasi sebagai berikut.

$$\begin{aligned} E & : \begin{pmatrix} 12345 \\ 12345 \end{pmatrix} = (1)(2)(3)(4)(5) \rightarrow [1^5] \\ C_5 & : \begin{pmatrix} 12345 \\ 23451 \end{pmatrix} = (12345) \rightarrow [5^1] \\ C'_5 & : \begin{pmatrix} 12345 \\ 51234 \end{pmatrix} = (15432) \rightarrow [5^1] \\ C_5 & : \begin{pmatrix} 12345 \\ 34512 \end{pmatrix} = (13524) \rightarrow [5^1] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_5^{(2)} &: \begin{pmatrix} 12345 \\ 45123 \end{pmatrix} = (14253) \quad \rightarrow [5^1] \\
C_2^{(4)} &: \begin{pmatrix} 12345 \\ 15432 \end{pmatrix} = (1)(25)(34) \quad \rightarrow [1^1 2^2] \\
C_2^{(2)} &: \begin{pmatrix} 12345 \\ 32154 \end{pmatrix} = (13)(2)(45) \quad \rightarrow [1^1 2^2] \\
C_2^{(3)} &: \begin{pmatrix} 12345 \\ 54321 \end{pmatrix} = (15)(24)(3) \quad \rightarrow [1^1 2^2] \\
C_2^{(4)} &: \begin{pmatrix} 12345 \\ 21543 \end{pmatrix} = (12)(35)(4) \quad \rightarrow [1^1 2^2] \\
C_2^{(5)} &: \begin{pmatrix} 12345 \\ 43215 \end{pmatrix} = (14)(23)(5) \quad \rightarrow [1^1 2^2]
\end{aligned}$$

Cycle index $Z(G)$ untuk suatu himpunan G didefinisikan sebagai berikut.

$$Z(G) = \frac{1}{|G|} \sum h_{a_1 a_2 \dots a_p} f_1^{a_1} f_2^{a_2} \dots f_p^{a_p}$$

di mana $|G|$ adalah urutan himpunan G , p adalah jumlah titik yang dipermutasikan, h adalah jumlah permutasi G yang mengandung a_1, a_2, \dots siklus. f adalah variabel.

Kembali ke persoalan sebelumnya, $Z(D_5)$ (D_5 adalah pentagon) dirumuskan

$$Z(D_5) = \frac{1}{10} (f_1^5 + 4f_5^1 + 5f_1^1 f_2^2)$$

Teorema Pólya diperoleh dengan mensubstitusikan f dengan *figure counting series*, di sini

$$f_n^m = (b^n + w^n)^m$$

Dengan mensubstitusikan rumusan f_n^m ke $Z(D_5)$ diperoleh

$$\begin{aligned}
F(b, w) &= \frac{1}{10} \left[(b+w)^5 + 4(b^5 + w^5) + 5(b+w)(b^2 + w^2)^2 \right] \\
&= b^5 + b^4w + 2b^3w^2 + 2b^2w^3 + bw^2 + w^5
\end{aligned}$$

Penggunaan metode kombinatorial Pólya untuk menghitung jumlah isomer senyawa kimia mengikuti langkah-langkah berikut.

1. Mengidentifikasi titik-titik yang simetris pada molekul.
2. Menghitung *cycle index* yang menggambarkan senyawa induk.
3. Menghitung *figure counting series* yang menggambarkan jumlah atom yang

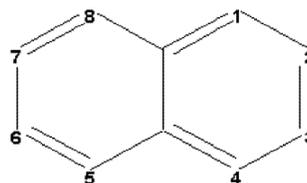
berbeda yang bisa menempati posisi substitusi.

4. Mensubstitusikan hasil *figure counting series* yang diperoleh ke dalam *cycle index*.
5. Menghitung hasil akhir.

Aplikasi metode kombinatorial Pólya untuk menghitung jumlah isomer senyawa kimia bisa dilihat pada dua contoh berikut.

4.1 Jumlah Isomer Senyawa Polychlorinated naphthalenes

Molekul senyawa *polychlorinated naphthalene* termasuk dalam kelompok D_{2h} . Tapi berdasarkan letak atom klorin pada molekulnya, kelompok D_2 telah cukup menggambarkan permutasi pada cincin *naphthalene*.



Gambar 13 Graf untuk senyawa polychlorinated naphthalene

Titik-titik pada D_2 mengandung empat elemen simetris yaitu E , $C_2(x)$, $C_2(y)$, dan $C_2(z)$. Kita akan memperoleh permutasi seperti berikut.

$$\begin{aligned}
E &: \begin{pmatrix} 12345678 \\ 12345678 \end{pmatrix} = (1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8) \\
C_2(x) &: \begin{pmatrix} 12345678 \\ 43218765 \end{pmatrix} = (14)(23)(58)(67) \\
C_2(y) &: \begin{pmatrix} 12345678 \\ 87654321 \end{pmatrix} = (18)(27)(36)(45) \\
C_2(z) &: \begin{pmatrix} 12345678 \\ 56781234 \end{pmatrix} = (15)(26)(37)(48)
\end{aligned}$$

Nilai *cycle index* untuk persoalan ini adalah

$$Z = \frac{1}{4} (f_1^8 + 3f_2^4)$$

dan nilai *figure counting series*

$$f_n^m = (1 + x^n)^m$$

di mana pangkat n pada x adalah jumlah cincin *naphthalene* yang mengandung n ligan klorin. Angka 1 menunjukkan tidak adanya ligan klorin.

Selanjutnya melalui substitusi nilai *figure counting* diperoleh

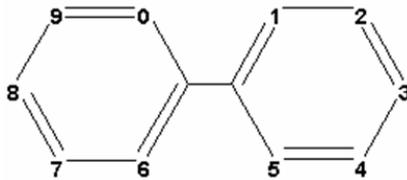
$$F(PCN) = \frac{1}{4} \left[(1+x)^8 + 3(1+x^2)^4 \right]$$

$$= 1 + 2x + 10x^2 + 14x^3 + 22x^4 + 14x^5 + 10x^6 + 2x^7 + x^8$$

Hasil akhir ini menunjukkan jumlah isomer senyawa *polychlorinated naphthalenes*.

4.2 Jumlah Isomer Senyawa *Polychlorinated biphenyls*

Di sini struktur molekul senyawa *polychlorinated biphenyls* bisa digambarkan sebagai berikut.



Gambar 14 Graf untuk senyawa *polychlorinated biphenyls*

Seperti prosedur yang digunakan pada persoalan sebelumnya, kita akan memperoleh permutasi seperti berikut.

$$E : \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 1234567890 \end{pmatrix} = (1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)(9)(0)$$

$$C_2(x) : \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 5432109876 \end{pmatrix} = (15)(24)(3)(60)(79)(8)$$

$$C_2(y) : \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 0987654321 \end{pmatrix} = (10)(29)(38)(47)(56)$$

$$C_2(z) : \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 6789012345 \end{pmatrix} = (16)(27)(38)(49)(50)$$

Akan tetapi, nilai *cycle index*

$$Z = \frac{1}{10} (f_1^{10} + 2f_2^5 + f_1^2 f_2^4)$$

tidak bisa digunakan untuk menghitung jumlah isomer yang tepat. Hal ini dikarenakan rotasi terhadap ikatan C-C yang menghubungkan dua cincin *phenyl* harus diperhitungkan. Rotasi ini akan menghasilkan elemen simetris lainnya. Rotasi terhadap cincin *phenyl* (12345) menghasilkan permutasi berikut.

$$\begin{pmatrix} 12345 \\ 12345 \end{pmatrix} \quad \text{dan} \quad \begin{pmatrix} 12345 \\ 54321 \end{pmatrix}$$

Karena itu, permutasi yang lebih tepat untuk persoalan senyawa *polychlorinated biphenyls* ini adalah sebagai berikut.

$$\begin{pmatrix} 12345 \\ 12345 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 1234567890 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 1234567890 \end{pmatrix} = (1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)(9)(0)$$

$$\begin{pmatrix} 12345 \\ 12345 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 5432109876 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 5432109876 \end{pmatrix} = (15)(24)(3)(60)(79)(8)$$

$$\begin{pmatrix} 12345 \\ 12345 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 0987654321 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 0987654321 \end{pmatrix} = (10)(29)(38)(47)(56)$$

$$\begin{pmatrix} 12345 \\ 12345 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 6789012345 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 6789012345 \end{pmatrix} = (16)(27)(38)(49)(50)$$

$$\begin{pmatrix} 12345 \\ 54321 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 1234567890 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 5432167890 \end{pmatrix} = (15)(24)(3)(6)(7)(8)(9)(0)$$

$$\begin{pmatrix} 12345 \\ 54321 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 5432109876 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 1234509876 \end{pmatrix} = (1)(2)(3)(4)(5)(60)(79)(8)$$

$$\begin{pmatrix} 12345 \\ 54321 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 0987654321 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 0987612345 \end{pmatrix} = (1056)(2947)(38)$$

$$\begin{pmatrix} 12345 \\ 54321 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 6789012345 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1234567890 \\ 6789054321 \end{pmatrix} = (1650)(2749)(38)$$

Permutasi yang baru ini akan menghasilkan nilai *cycle index*

$$Z = \frac{1}{8} (f_1^{10} + 2f_2^5 + f_1^2 f_2^4 + 2f_1^6 f_2^2 + 2f_2^1 f_4^2)$$

dan nilai *figure counting series*

$$f_n^m = (1 + x^n)^m$$

Akhirnya akan diperoleh jumlah isomer untuk senyawa *polychlorinated biphenyls* memenuhi

$$F(PCB) = 1 + 3x + 12x^2 + 24x^3 + 42x^4 + 46x^5 + 42x^6 + 24x^7 + 12x^8 + 3x^9 + x^{10}$$

5. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari pembahasan tentang aplikasi graf dan kombinatorial dalam menentukan jumlah isomer senyawa kimia ini adalah:

1. Sejumlah teori yang ada dalam matematika diskrit seperti graf dan kombinatorial bisa diterapkan dalam ilmu kimia. Bahkan penggunaannya menjadi makin penting dengan makin berkembangnya penelitian dalam kimia teoritis.
2. Graf digunakan untuk menggambarkan struktur suatu senyawa kimia di mana atom-atom merupakan simpul dan ikatan antar atom merupakan sisi.

3. Melalui graf dari senyawa kimia tersebut kita bisa menghitung jumlah isomer yang dimiliki senyawa bersangkutan.
4. Metode lain yang bisa digunakan untuk menghitung jumlah isomer adalah menggunakan kombinatorial. Metode ini melibatkan perhitungan permutasi dan kombinasi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ballard, Kevin. (2003). Computerized Isomer Enumeration of the Alkane Series. http://www.scctm.org/Awards/Ballard_Paper.pdf. Tanggal akses: 28 Desember 2006 pukul 15:45.
- [2] Bytautas, Laimutis; Klein, Douglas J.; dan Schmalz, Thomas G. (2000). All Acyclic Hydrocarbons: Formula Periodic Table and Property Overlap Plots Via Chemical Combinatorics. <http://www.osti.gov/energy/citations/servlets/purl/15013847-aaKEp7/native/15013847.pdf>. Tanggal akses: 29 Desember 2006 pukul 16:00.
- [3] Dobrov, Bella. (2005). Some Applications of Graph Polynomials in Chemistry. <http://www.cs.technion.ac.il/~janos/COURSES/238900/chemistry-all.ps>. Tanggal akses: 29 Desember 2006 pukul 16:00.
- [4] Matamala, Adelio R. (2002). Pólya's Combinatorial Method and The Isomer Enumeration Problem. <http://www.scielo.cl/scielo.php>. Tanggal akses: 29 Desember 2006 pukul 16:00.
- [5] Munir, Rinaldi. (2004). Diktat Kuliah IF2151 Matematika Diskrit Edisi Keempat. Departemen Teknik Informatika, Institut Teknologi Bandung.
- [6] National Academy of Sciences. (2006). Examples of Constructive Cross-fertilization Between the Mathematical Sciences and Chemistry. <http://www.nap.edu/html/mctcc/chap3.html>. Tanggal akses: 28 Desember 2006 pukul 15:45.
- [7] National Academy of Sciences. (2006). Mathematical Research Opportunities from Theoretical / Computational Chemistry. <http://www.nap.edu/readingroom/books/mctcc/chap4.1.html>. Tanggal akses: 29 Desember 2006 pukul 16:00.
- [8] Pegg, Ed Jr.; Rowland, Todd; dan Weisstein, Eric W. Cayley Graph. (2006). <http://mathworld.wolfram.com/CayleyGraph.html>. Tanggal akses: 28 Desember 2006 pukul 15:45.
- [9] Rains, E. M. dan Sloane, N. J. A. (1999). On Cayley's Enumeration of Alkanes (or 4-Valent Trees). <http://www.cs.uwaterloo.ca/journals/JIS/cayley.html>. Tanggal akses: 29 Desember 2006 pukul 16:00.
- [10] Weisstein, Eric W. (2006). Cayley Tree. <http://mathworld.wolfram.com/CayleyTree.html>. Tanggal akses: 28 Desember 2006 pukul 15:45.
- [11] Wikipedia. (2006). Cayley Graph. http://en.wikipedia.org/wiki/Cayley_graph. Tanggal akses: 28 Desember 2006 pukul 15:45.
- [12] Wikipedia. (2006). Graph Theory. http://en.wikipedia.org/wiki/Graph_theory. Tanggal akses: 29 Desember 2006 pukul 16:00.
- [13] Wikipedia. (2007). Bethe Lattice. http://en.wikipedia.org/wiki/Cayley_tree. Tanggal akses: 2 Januari 2007 pukul 09:00.
- [14] Wikipedia. (2007). Isomer. <http://en.wikipedia.org/wiki/Isomer>. Tanggal akses: 2 Januari 2007 pukul 13:30.