PENERAPAN TEORI GRAF UNTUK MENGHITUNG JUMLAH ISOMER ALKANA

Okiriza Wibisono / 13509018
Program Studi Teknik Informatika
Sekolah Teknik Elektro dan Informatika
Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha 10 Bandung 40132, Indonesia
13509018@std.stei.itb.ac.id

ABSTRAK

Penerapan teori graf, khususnya pohon, dalam sains dan teknologi sangat luas. Salah satunya adalah dalam ilmu kimia. Alkana adalah senyawa hidrokarbon jenuh dengan rumus kimia C_nH_{2n+2}. Kegunaan alkana dalam kehidupan sehari-hari sangat beragam, contohnya sebagai bahan bakar minyak, LPG (*Liquefied Petroleum Gas*), lilin, aspal, dan lain-lain. Jumlah isomer alkana meningkat sekitar dua kali lipat setiap kenaikan jumlah atom karbon penyusunnya. Karena itu, metode perhitungan jumlah isomer senyawa alkana dengan enumerasi biasa tentunya sangat tidak efisien. Makalah ini membahas metode enumerasi Cayley untuk jumlah isomer senyawa alkana dan koreksi terhadapnya.

Kata kunci:* Alkana, Enumerasi Cayley, Isomer, Pohon *centered* dan *bicentered

1. PENDAHULUAN

Dalam ilmu kimia, senyawa-senyawa dengan rumus molekul yang sama dapat memiliki susunan atom yang berbeda-beda. Molekul-molekul dengan rumus molekul yang sama namun susunan atomnya berbeda disebut **isomer**.

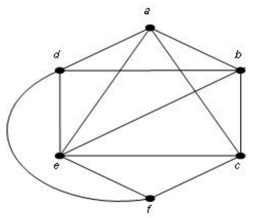
Salah satu jenis senyawa yang memiliki banyak isomer adalah alkana. Untuk alkana dengan jumlah atom karbon relatif sedikit (ukuran relatif kecil), jumlah molekul-molekul alkana yang saling berisomer dapat dihitung dengan enumerasi. Namun semakin banyak jumlah atom karbon di dalam suatu alkana, jumlah isomer juga akan semakin banyak, sehingga teknik enumerasi untuk mencacah jumlah alkana yang saling berisomer akan membutuhkan waktu yang lama dan dengan demikian tidak mangkus. Dengan aplikasi teori graf, jumlah isomer alkana dapat dihitung tanpa perlu mengenumerasi setiap kemungkinan isomer satu-persatu.

2. DASAR TEORI

2.1 Graf

2.1.1 Definisi

Graf adalah struktur diskrit yang terdiri dari simpul-simpul dan sisi-sisi yang menghubungkan simpul-simpul tersebut. Atau dengan kata lain:
Graf didefinisikan sebagai G = (V,E), dengan V adalah himpunan tidak kosong simpul-simpul dan E adalah himpunan sisi-sisi yang menghubungkan satu atau dua simpul.



Gambar 1. Contoh graf: titik-titik a...f adalah simpul, garis-garis yang menghubungkannya adalah sisi

2.1.2 Terminologi

Himpunan simpul-simpul V dari graf G mungkin tidak terbatas. Graf dengan himpunan simpul yang tidak terbatas disebut **graf tak-terbatas**, sedangkan graf dengan himpunan simpul yang terbatas disebut **graf terbatas**.

Graf yang setiap sisinya menghubungkan dua simpul yang berbeda dan tidak ada dua sisi yang menghubungkan sepasang simpul yang sama disebut **graf sederhana**. Graf yang mungkin memiliki **sisi-sisi ganda** (dua atau lebih sisi yang menghubungkan simpul-simpul yang sama) disebut **multigraf**. Graf yang mungkin memiliki **kalang** (sisi yang menghubungkan suatu simpul dengan dirinya sendiri) disebut **pseudograf** atau **graf semu**.

Graf yang sisi-sisinya tidak memiliki arah disebut **graf tak-berarah**. Graf yang sisi-sisinya memiliki arah disebut **graf berarah**. Sisi-sisi berarah tersebut dinamakan **busur**. Pada busur dikenali **simpul asal** dan **simpul terminal**. Graf dengan sisi-sisi yang mungkin berarah atau tak berarah disebut **graf campuran**.

Dua simpul u dan v dalam graf tak-berarah G dikatakan **bertetangga** jika u dan v adalah titik ujung dari suatu sisi di G. Jika sisi e berasosiasi dengan {u, v}, maka sisi e disebut **bersisian** dengan u dan v. Sisi e juga dikatakan **menghubungkan** u dan v. Simpul-simpul u dan v disebut **titik ujung** dari sisi yang berasosiasi dengan {u, v}. Pada graf berarah, jika terdapat sisi (u, v), maka u dikatakan **bertetangga ke** v dan v dikatakan **bertetangga dari** u.

Derajat suatu simpul pada graf tak-berarah adalah jumlah sisi yang bersisian dengan simpul tersebut. Derajat suatu simpul v dinotasikan dengan d(v). Sisi kalang dihitung dua derajat. Pada graf berarah, derajat suatu simpul v dibedakan menjadi dua, yaitu **derajat masuk** dan **derajat keluar**. Derajat masuk adalah jumlah sisi dengan v sebagai simpul asal, dan derajat keluar adalah jumlah sisi dengan v sebagai simpul terminal.

Lintasan adalah deretan sisi-sisi yang dimulai dari sebuah simpul pada graf dan berjalan melalui simpul-simpul sepanjang sisi-sisi graf. Sebuah lintasan disebut **sirkuit** jika ia berawal dan berakhir pada simpul yang sama. Lintasan atau sirkuit disebut sederhana jika ia tidak melalui sisi yang sama lebih dari sekali.

Upagraf dari graf G adalah graf G yang telah dibuang beberapa simpul dan sisinya tanpa membuang simpul-simpul yang menjadi titik ujung dari sisi lainnya. **Upagraf sebenarnya** dari graf G adalah upagraf dari G yang tidak sama dengan G.

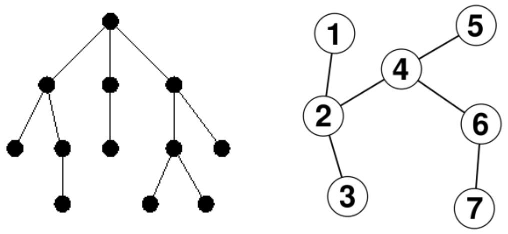
Graf tak berarah dikatakan **terhubung** jika ada suatu lintasan untuk setiap pasang simpul berbeda pada graf. **Komponen terhubung** graf G adalah upagraf terhubung dari G yang bukan bukan merupakan upagraf terhubung sebenarnya dari upagraf terhubung yang lain dalam G. Graf berarah G dikatakan **terhubung kuat** jika terdapat lintasan dari u ke v dan dari v ke u, untuk setiap u dan v pasangan simpul di G. Graf berarah G dikatakan **terhubung lemah** jika graf tidak berarah dari G terhubung.

2.2 Pohon

2.2.1 Definisi

Pohon didefinisikan sebagai graf tak-berarah terhubung yang tidak memiliki sirkuit sederhana. Sebuah graf tak-terhubung adalah pohon jika dan hanya jika ada sebuah lintasan unik yang menghubungkan dua simpulnya.

Pada berbagai aplikasi pohon, terdapat sebuah simpul yang menjadi **akar**. Karena ada satu lintasan unik yang menghubungkan akar dengan setiap simpul di dalam graf, setiap sisi dalam graf berarah keluar dari akar. Sebuah pohon dengan akarnya menghasilkan graf berarah yang disebut **pohon berakar**, yaitu pohon yang salah satu simpulnya adalah akar dan setiap simpul lainnya berarah keluar dari akar.



(a) (b)

Gambar 2. (a) Pohon berakar, (b) Pohon

2.2.2 Terminologi

Jika v adalah simpul bukan akar di dalam pohon T, **ayah** dari v adalah simpul unik u sedemikian sehingga terdapat sisi berarah dari u ke v. Jika u adalah ayah dari v, maka v adalah **anak** dari u. Simpul-simpul yang memiliki ayah yang sama disebut **saudara**. **Leluhur** dari suatu simpul adalah semua simpul pada lintasan dari akar ke simpul tersebut selain simpul itu sendiri. **Keturunan** dari simpul v adalah semua simpul dengan v sebagai leluhurnya.

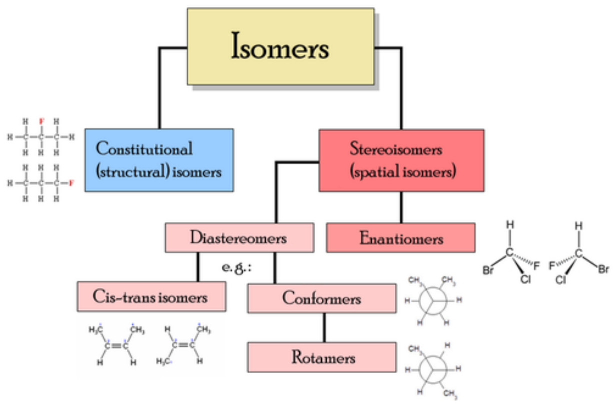
Simpul di dalam pohon yang tidak memiliki anak disebut daun. Simpul yang memiliki anak disebut **simpul dalam**. Akar adalah simpul dalam kecuali saat pohonnya memiliki sebuah simpul, di mana akar menjadi daun.

Pohon berakar disebut **pohon ener** jika setiap simpul dalam memiliki jumlah anak tidak lebih dari n. Sebuah pohon disebut **pohon ener lengkap** jika setiap simpul dalam memiliki tepat n anak. Pohon ener dengan n = 2 disebut **pohon biner.**

2.3 Isomer dan Alkana

2.3.1 Isomer

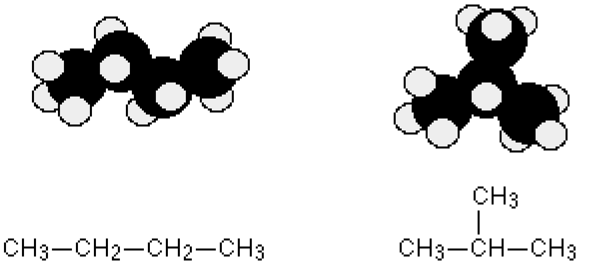
Dalam ilmu kimia, **isomer** adalah senyawa-senyawa dengan rumus molekul yang sama namun memiliki susunan atom yang berbeda. Dua jenis isomer yang utama adalah **isomer struktur** dan **stereoisomer**. Yang akan dibahas dalam makalah ini adalah isomer struktur.



Gambar 3. Klasifikasi Isomer

Pada isomer struktur, atom-atom dan gugus fungsional (kelompok gugus khusus pada atom dalam molekul yang berperan dalam member karakteristik reaksi kimia pada molekul tersebut) tersusun dalam cara yang berbeda. Dua senyawa yang saling berisomer struktur memiliki nama IUPAC (sistem penamaan senyawa kimia) yang berbeda dan mungkin tidak berada dalam gugus fungsional yang sama. Isomer struktur dibagi menjadi **isomer rantai**, **isomer posisi**, dan **isomer gugus fungsi**.

Isomer rantai terjadi karena adanya kemungkinan percabangan rantai karbon. Pada isomer posisi, kerangka utama karbon tidak berbeda, namun terdapat atom yang bertukar posisi pada kerangka tersebut. Isomer gugus fungsi adalah isomer yang mengandung gugus fungsi yang berbeda.



(a)

1-bromopropane 2-bromopropane

(b)

propanoic acid methyl ethanoate

(c)

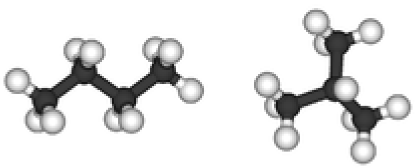
Gambar 4. (a) Isomer rantai, (b) Isomer posisi, (c) Isomer gugus fungsi

2.3.2 Alkana

Alkana adalah senyawa kimia yang hanya tersusun dari unsur karbon dan hidrogen (juga disebut hidrokarbon), di mana atom-atomnya membentuk ikatan tunggal. Setiap atom karbon memiliki 4 ikatan, baik C-H maupun C-C, dan setiap atom hydrogen terikat dengan atom karbon (C-H). Alkana memiliki rumus molekul C_nH_{2n+2}.

Alkana yang paling sederhana adalah metana, CH_4. Tidak ada batasan akan jumlah atom karbon yang berikatan di dalam alkana, asalkan molekulnya asiklik (tidak melingkar), jenuh (tidak ada ikatan rangkap), dan merupakan hidrokarbon.

Alkana dengan jumlah atom karbon lebih dari tiga dapat disusun dengan sejumlah cara yang berbeda, membentuk isomer struktur.



Gambar 5. Dua isomer butana, C_4H_{10}

Jumlah isomer suatu alkana meningkat seiring kenaikan jumlah atom karbon penyusunnya. Untuk alkana-alkana dengan jumlah atom karbon yang lebih besar, jumlah isomernya menjadi sangat banyak ($C_{60}H_{122}$, misalnya, memiliki $2{,}2\text{x}10^{22}$ isomer!). Dengan demikian, dibutuhkan suatu metode perhitungan khusus agar kita dapat menghitung jumlah isomer suatu alkana tanpa perlu mengenumerasi seluruh kemungkinan isomer yang ada.

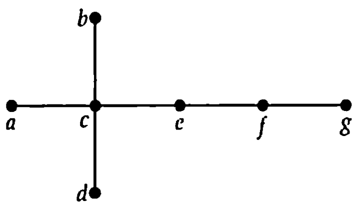
3. METODE

Permasalahan umum menentukan jumlah isomer alkana pertama kali dipecahkan oleh matematikawan berkebangsaan Inggris, Arthur Cayley. Pada tahun 1875, Cayley mencoba mengenumerasi jumlah isomer alkana dengan menerapkan prinsip pohon dan berhasil mempublikasikan sebuah tabel yang berisi jumlah isomer alkana dengan jumlah atom karbon kurang dari 14. Sebelum memaparkan metode yang digunakan Cayley, akan dibahas terlebih dahulu konsep *centered* dan *bicentered* dari sebuah pohon.

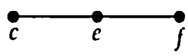
3.1 Pohon *Centered* dan *Bicentered*

Pohon *centered* adalah pohon yang memiliki suatu simpul unik yang disebut ***center*** pada titik tengah dari sembarang lintasan dengan panjang 2m. **Pohon *bicentered*** adalah pohon yang memiliki sepasang simpul unik yang disebut ***bicenter*** pada pertengahan dari sembarang lintasan dengan panjang 2m+1. Setiap pohon adalah pohon *centered* atau pohon *bicentered*, tetapi tidak keduanya.

Berikut adalah contoh pohon *centered* dan *bicentered*.

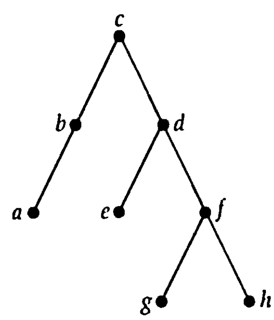


buang simpul berderajat 1 (a, b, d, g)

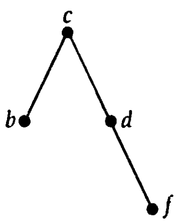


buang simpul berderajat 1 (c, f)

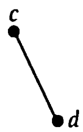
Gambar 6. Pohon *centered*



buang simpul berderajat 1 (a, e, g, h)



buang simpul berderajat 1 (b, f)



Gambar 7. Pohon *bicentered*

3.2 Enumerasi Cayley untuk Isomer Alkana

Pendekatan yang digunakan Cayley terhadap permasalahan menentukan jumlah isomer alkana adalah dengan menganggap setiap molekul sebagai pohon *centered* (simpul karbon berderajat 4) atau pohon *bicentered* (dua simpul sedemikian yang dihubungkan dengan sebuah sisi). Dengan membuang *center* atau *bicenter*, ia menghasilkan sejumlah pohon yang lebih kecil, sehingga ia dapat menemukan relasi rekurens yang memberikan jumlah isomer alkana. Menggunakan metode ini, Cayley dapat menghitung dengan tepat jumlah isomer alkana sampai alkana dengan 11 atom karbon.

n	*centered*	*bicentered*	jumlah
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

Tabel 1. Tabel Cayley (1875)

Walaupun Cayley dapat mengenumerasi jumlah isomer alkana dengan tepat menggunakan metode yang sederhana, terdapat kesalahan dalam metode yang ia gunakan. Pada kenyataannya, dua baris terakhir dari tabel 1 bukan merupakan jumlah isomer yang tepat, seharusnya yaitu 355 untuk 12 atom karbon dan 802 untuk 13 atom karbon.

3.2 Koreksi Terhadap Metode Enumerasi Cayley

E.M. Rains dan N.J.A. Sloane (1999) membuat sebuah koreksi terhadap perhitungan Cayley sehingga dapat menghitung jumlah isomer alkana dengan atom karbon yang lebih banyak secara lebih tepat. Berikut adalah penjabarannya.

Pohon ***k*-valen** adalah pohon yang setiap simpulnya berderajat maksimal 4. Jika kita andaikan atom karbon adalah simpul-simpul dalam pohon, maka kita dapat melihat alkana sebagai pohon 4-valen, sebab setiap simpul (atom karbon) dalam alkana memiliki derajat (berikatan dengan) Maksimal 4 (atom karbon lainnya).

Pohon berakar disebut pohon berakar ***b-ary*** jika pohon tersebut merupakan pohon kosong atau pohon berakar di mana derajat keluar setiap simpul paling besar *b*.

Misalkan $T_{h,n}$ jumlah pohon berakar *(k-1)-ary* dengan *n* simpul dan tinggi maksimal *h*. Tinggi sebuah simpul pada pohon berakar adalah jumlah sisi yang menghubungkan simpul tersebut dengan simpul akar. Pohon kosong memiliki tinggi -1. Misalkan $T_h(z)$ = SUM $_{n>=0}$ $T_{h,n}\, z^n$. Maka $T_{-1}(z) = 1$, $T_0(z) = 1+z$, dan untuk h>1,

$$T_{h+1}(z) = 1 + z\, S_{k-1}\,(T_h(z)), \quad \ldots (1)$$

dengan S_m ($f(z)$) menyatakan hasil dari substitusi f(z) ke dalam indeks siklus dari kelompok dengan orde m!. Sebagai contoh,

$$S3\,(f(z)) = (f(z)^3 + 3f(z)\,f(z^2) + 2f(z^3)) / 3!$$

Persamaan (1) berlaku sebab jika kita membuang akar dan sisi-sisi yang bersisian dengannya dari pohon dengan tinggi *h*+1, akan tersisa (*k-1*)-tuple dari pohon-pohon dengan tinggi *h*.

Misalkan $C_{2h,n}$ jumlah pohon k-valent centered dengan n simpul dan diameter 2*h*, dan misalkan $C_{2h}(z)$ = SUM $_{n>=0}$ $C_{2h,n}\, z^n$. Dengan menghapus simpul *center* dan sisi-sisi yang bersisian dengannya, akan diperoleh bahwa pohon tersebut merupakan *k*-tupel tak terurut dari pohon berakar (*k-1*)*-ary* dengan tinggi maksimal *h*-1, paling sedikit dua di antaranya memiliki tinggi tepat *h*-1. Dengan demikian,

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

Tiga ekspresi dalam persamaan di atas berturut-turut menyatakan *k*-tupel dari pohon berakar dengan tinggi maksimal *h*-1, k-tupel dari pohon berakar dengan tinggi maksimal *h*-2, dan pohon berakar dengan satu subpohon pada akar dengan tinggi *h*-1.

Misalkan C_n menyatakan jumlah pohon *centered k*-valen dengan *n* simpul, dan $C(z)$ = SUM $_{n>=0}$ $C_n z^n$. Maka

$$C(z) = \text{SUM}_{h>=0}\, C_{2h}(z).$$

Untuk *k* = 4, diperoleh

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

yang merupakan versi deret Cayley yang sudah dikoreksi.

Untuk menghitung jumlah pohon *bicentered*, misalkan $B_{2h+1,n}$ jumlah pohon *bicentered k*-valen dengan *n* simpul dan diameter 2*h*+1, $B_{2h+1}(z)$ = SUM $_{n>=0}$ $B_{2h+1,n}\, z^n$, B_n

jumlah pohon *bicentered* k-valen dengan n simpul, dan $B(z)$ = SUM $_{n >= 0}$ B_n z^n. Karena pohon *bicentered* berkorespondensi dengan pasangan tak terurut dari pohon berakar (k-1)-*ary* dengan tinggi tepat h, didapat

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

$$B(z) = \text{SUM}_{\ h >= 0}\ B_{2h+1}\ (z)$$

Untuk k=4, didapat

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

Dengan demikian, jumlah isomer alkana adalah jumlah pohon *centered* dan pohon *bicentered* yang didapat:

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

Berdasarkan persamaan di atas, dapat diperoleh jumlah isomer alkana dengan jumlah atom karbon yang lebih besar secara lebih tepat dibandingkan dengan yang dikemukakan Cayley pada tahun 1875.

n	*centered*	*bicentered*	jumlah isomer
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	1428284
20	184484	181835	366319
21	458561	452165	910726
22	1145406	1133252	2278658
…	…	…	…

Tabel 2. Jumlah Isomer Alkana (C_nH_{2n+2}) sampai n = 22

4. KESIMPULAN

Berdasarkan pembahasan yang telah dikemukakan di atas, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Penerapan teori graf untuk menghitung jumlah isomer alkana diperoleh dengan menggunakan konsep pohon *centered* dan *bicentered*. Setiap alkana dianggap sebagai pohon 4-valen dan jumlah isomernya dapat dihitung dengan menjumlahkan seluruh pohon *centered* dan *bicentered* yang terdapat di dalam pohon 4-valen tersebut.
2. Meskipun hasil perhitungan jumlah isomer alkana yang dipublikasikan Arthur Cayley pada tahun 1875 masih belum sempurna, konsep yang ia kembangkan menjadi dasar bagi perhitungan-perhitungan selanjutnya yang lebih akurat.

REFERENSI

[1] Munir, Rinaldi. Diktat Kuliah IF2091 Struktur Diskrit, Edisi Keempat. Bandung: Institut Teknologi Bandung. 2008.

[2] Rosen, Kenneth H. *Discrete Mathematics and Its Applications, Sixth Edition*. New York: McGraw-Hill. 2007.

[3] Aldous, Joan M. *Graphs and Applications: An Introductory Approach*. New York: Springer-Verlag. 2000.

[4] http://en.wikipedia.org/wiki/Graph_theory diakses 14 Desember 2010 pukul 12.00

[5] http://en.wikipedia.org/wiki/Alkane diakses 14 Desember 2010 pukul 12.10.

[6] http://en.wikipedia.org/wiki/Isomer diakses 10 Desember 2010 pukul 12.20.

[7] http://id.wikipedia.org/wiki/Gugus_fungsional diakses 14 Desember 2010 pukul 12.30.

[8] http://en.wikipedia.org/wiki/Functional_group diakses 14 Desember 2010 pukul 12.30.

[9] http://www.chem-is-try.org/materi_kimia/kimia_organik_dasar/isomer_pada_senyawa_organik/isomer_struktural/ diakses 14 Desember 2010 pukul 12.40.

[10] http://www.cs.uwaterloo.ca/journals/JIS/cayley.html diakses 14 Desember 2010 pukul 14.00.

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa makalah yang saya tulis ini adalah tulisan saya sendiri, bukan saduran, atau terjemahan dari makalah orang lain, dan bukan plagiasi.

Bandung, 17 Desember 2010

Okiriza Wibisono
13509018