



KEMIJA U NASTAVI

Uređuje: Nenad Raos

DOI: 10.15255/KUI.2017.055

KUI-12/2018

Stručni rad

Prispjelo 28. prosinca 2017.

Prihvaćeno 3. siječnja 2018.

Kako prebrojati konstitucijske izomere alkana

N. Raos*

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10 000 Zagreb

Sažetak

Prebrojavanje konstitucijskih (strukturnih) izomera alkana lijepa je vježba kojom učenik stječe osjećaj za raznolikost kemijske strukture te ovladava vještinom pisanja kemijskih formula i sustavnih imena kemijskih spojeva. U članku je predložena jednostavna shema sustavnog prebrojavanja izomera temeljena na maksimalnoj dužini alifatskog lanca. Zadatak se može izvesti slaganjem šibica ili drugih štapića. U članku je dana konstrukcijska shema do molekule nonana (35 izomera).

Ključne riječi

Nastava kemije, ugljikovodici, konstitucijske formule, kemijska teorija grafova

Uvod

Povijest izomera¹ počinje godine 1824. kada su objavljene elementne analize dviju soli srebra. Obje su imale istu molekularnu formulu: AgCNO. No unatoč tome bilo je jasno kako je riječ o dvije tvari koje su analizirala dvojica kemičara, Justus von Liebig i Friedrich Wöhler. Njih je pak rasprava oko analize tih dviju soli zbližila, pa su zahvaljujući njima, tim solima, postali doživotni prijatelji. Prva je, Liebova sol bila "praskavo srebro", srebrov fulminat, a druga sol, ona Wöhlerova bila je srebrov cijanat. Pitanje jednakosti i nejednakosti tih dviju soli zbunjivala je i druge kemičare. Berzelius je mislio kako bi temelj razlike mogla biti "životna sila" (očito je najlakše protumačiti ono što ne razumijemo onime što ne znamo), no kada se 1830. godine susreo sa sličnom pojavom kod vinske kiseline (optički aktivna i optički neaktivna), shvatio je da dva spoja mogu imati istu (molekularnu) formulu, no različitu strukturu (konstituciju). Tako je u kemiju uveo novu pojavu, kojoj je 1832. godine dao ime izomerija – od grčkog *isos* – isto i *meros* – mjera.

Izomeri bi dakle bili takvi spojevi koji imaju istu "mjeru", tj. daju isti omjer kemijskih elemenata pri analizi. Prema toj široj definiciji svi spojevi s istom empirijskom formulom su izomeri, pa bi primjerice izomeri bili svi cikloalkani, jer im je molarni omjer ugljika i vodika 1 : 2, tj. opća formula (CH₂)_n. No prema užoj definiciji izomeri su svi spojevi iste molekularne formule, poput alkana formule C₅H₁₂ ili monosaharida formule C₆H₁₂O₆ (heksoze).

No dok su za otkriće izomerije zaslužni, razumije se, kemičari, za njihovo prebrojavanje zaslužni su matematičari.²⁻⁴ Točnije, prvi sustavni algoritam za prebrojavanje izomera

dugujemo engleskom matematičaru Sir Arthuru Cayleyu (1821. – 1895.) koji se proslavio po otkriću matrica, geometrije u *n* dimenzija te teorijom invarijanti. Četrdeset godina nakon što je Berzelius imenovao izomeriju kao pojavu Cayley je 1874. objavio znanstveni rad o matematičkoj teoriji izomera.⁵ Ne samo da je uveo algoritam kojim su se mogli prebrojavati izomeri alkana te njihovih monosupstituiranih derivata, primjerice halida i monovalentnih alkohola, nego je uveo i novi koncept kako u kemiju tako i u matematiku. Riječ je naime u tome da je problem izomera shvatio kao problem grananja stabla, a sve to opet pretočio u opći pojam grafa, pa stoga Sir Cayleya možemo smatrati začetnikom primjene teorije grafova u kemiji,⁶⁻⁸ a njegov rad lijepim primjerom kemijske kombinatorike.⁹

Koliko je problem prebrojavanja izomera bio tvrd orah i za takovog vrsnog matematičara kakav je bio Sir Cayley neka nam kaže podatak da je 1880. godine Hermann uočio krivo prebrojavanje za izomere dodekana (C₁₂H₂₆) i tridekana (C₁₃H₂₈),¹⁰ dvije najveće formule na koje je Cayley primijenio svoj algoritam. Tek su 1931. Henze i Blair objavili znanstveni rad u kojem su prebrojali sve izomere alkana do 40 ugljikovih atoma,¹¹ no i njihov je rezultat poslije ispravljen za alkan C₁₉H₄₀, koji je korigiran za još tisuću pronađenih konstitucijskih izomera.¹² Opće se rješenje problema pojavilo istom 1937. godine s Pólyinim enumeracijskim teoremom,¹³ no rad na algoritmima za prebrojavanje i konstrukciju izomera, kako alkana tako i drugih spojeva,¹⁴ time nije završen: znanost nema granica, pa tako ni na tom području istraživanja.

Takav bi nas slijed događaja trebao manje čuditi kada se suočimo s enormnim brojem konstitucijskih izomera (tablica 1). Sa svakim novim ugljikovim atomom broj se izomera povećava oko 2 – 2,5 puta. Alkan s 10 ugljikovih atoma ima 75 izomera, onaj s 20 366.319, s 30 4.111.846.763,

* Dr. sc. Nenad Raos
e-pošta: raos@imi.hr

a s 40 ugljikovih atoma više od 62 bilijuna izomera (točno: 62.481.801.147.341). Broj alkana formule $C_{80}H_{162}$ dostiže vrijednost 10^{32} .¹⁴

Tablica 1 – Broj konstitucijskih izomera alkana (ref. 14, p. 38)

Table 1 – Number of constitutional alkane isomers (Ref. 14, p. 38)

Br. C atoma No. of C atoms	Osnovni alkan Parent alkane	Broj izomera Number of isomers
1	metan methane	1
2	etan ethane	1
3	propan propane	1
4	butan butane	2
5	pentan pentane	3
6	heksan hexane	5
7	heptan heptane	9
8	oktan octane	18
9	nonan nonane	35
10	dekan decane	75
11	undekan undecane	159
12	dodekan dodecane	355
13	tridekan tridecane	802
14	tetradekan tetradecane	1.858
15	pentadekan pentadecane	4.347
16	heksadekan hexadecane	10.359
17	heptadekan heptadecane	24.894
18	oktadekan octadecane	60.523
19	nonadekan nonadecane	148.284
20	eikosan (eikozan) eicosane	366.319

Što radimo s alkanima većeg broja ugljikovih atoma (N) trebat će nam složeniji algoritam da bismo im prebrojali izomere. Da bi se napisali svi izomeri butana ($N = 2$) ili pentana ($N = 3$), dovoljno je malo mašte, uz poznavanje zakona kemijskog spajanja, razumije se. No za prebrojavanje izomera viših alkana potreban je algoritam, potrebno je uvesti sustavan pristup. Bez njega nam se može dogoditi da neke izomere ispustimo, dok druge možda i dvaput prebrojimo. Ovdje sam predložio jedan takav sustav koji je

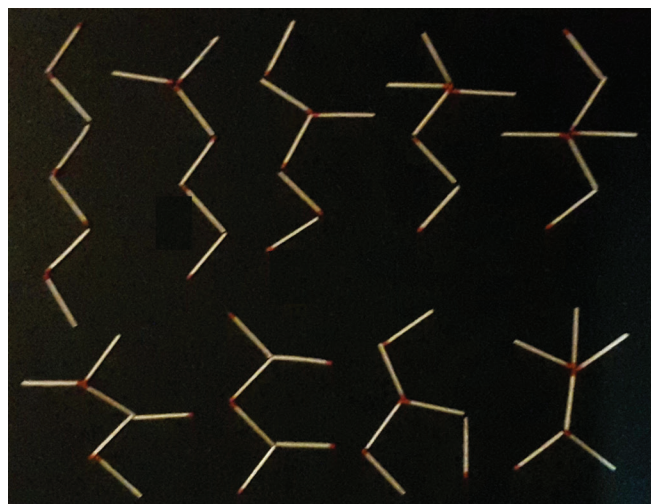
lako shvatljiv, a zbog načina njegova izvođenja može biti i zabavan.

Slaganje izomera šibicama

Metoda prebrojavanja konstitucijskih izomera koju predlažem temelji se na prikazu grananja ugljikova lanca s pomoću šibica. Svaka šibica odgovara vezi između dva ugljikova atoma, broj šibica definira topološku udaljenost, a cijela slagalina predstavlja graf (kenogram) molekule. Izomeri alkana nemaju samo isti broj atoma nego i isti broj veza C–C, pa se svi izomeri butana (tablica 2) mogu složiti od tri, svi izomeri pentana od četiri, svi izomeri heksana od pet šibica i tako dalje. Uzmimo primjer pentana (tablica 3). Četiri šibice u nizu (bez grananja) predočavaju molekulu pentana, tri u nizu s jednom pridodatom odgovaraju molekuli izopentana (2-metilbutana), a dvije s dvjema pridodanim šibicama molekuli neopentana (2,2-dimetilpropana). Važno je uočiti pravilo da duljina nijednog lanca ne smije premašivati dužinu osnovnog lanca, lanca na koji se vežu supstituenti. Najduži (jedini) lanac u molekuli pentana ima topološku dužinu 4, u molekuli 2-metilbutana imamo dva lanca dužine 3 (uz jedan lanac dužine 2), a u molekuli 2,2-dimetilpropana šest lanaca dužine 2.

Slično vrijedi i za izomere heksana (tablica 4), no sada imamo dva izomera s maksimalnom dužinom lanca 4 ($4 + 1$), tj. 2-metilpentan i 3-metilpentan te dva izomera s maksimalnom dužinom lanca 3 ($3 + 2$) – 2,2-dimetilbutan i 2,3-dimetilbutan. Pri izomer dimetilbutana ($3 + 2$) ima tri, a drugi 4 lanca (puta) dužine 3.

Heptan ima devet izomera (tablica 5), koji su prikazani na slici 1. Kod oktana (tablica 6) pojavljuje se izomer



Slika 1 – Heptan i njegovi izomeri: heptan ($6 + 0$), 2-metilheksan, 3-metilheksan ($5 + 1$), 2,2-dimetilpentan, 3,3-dimetilpentan, 2,3-dimetilpentan, 2,4-dimetilpentan, 3-etilpentan ($4 + 2$) i 2,2,3-trimetilbutan ($3 + 3$)

Fig. 1 – Heptane and its isomers: heptane ($6 + 0$), 2-methylhexane, 3-methylhexane ($5 + 1$), 2,2-dimethylpentane, 3,3-dimethylpentane, 2,3-dimethylpentane, 2,4-dimethylpentane, 3-ethylpentane ($4 + 2$), and 2,2,3-trimethylbutane ($3 + 3$)

s više supstuenata od maksimalne dužine lanca (3 + 4), 2,2,3,3-tetrametilbutan. Potrudio sam se da iznađem sve izomere nonana (tablica 7), pa stoga mogu biti siguran kako predložena konstrukcijska shema funkcionira za molekule alkana do barem devet ugljikovih atoma.

Tablica 2 – Izomeri butana

Table 2 – Butane isomers

Maks. topološka udaljenost Max. topological distance	Shema slaganja Construction scheme	Br. izomera No. of isomers
3	3 + 0	1
2	2 + 1	1

Tablica 3 – Izomeri pentana

Table 3 – Pentane isomers

Maks. topološka udaljenost Max. topological distance	Shema slaganja Construction scheme	Br. izomera No. of isomers
4	4 + 0	1
3	3 + 1	1
2	2 + 2	1

Tablica 4 – Izomeri heksana

Table 4 – Hexane isomers

Maks. topološka udaljenost Max. topological distance	Shema slaganja Construction scheme	Br. izomera No. of isomers
5	5 + 0	1
4	4 + 1	2
3	3 + 2	2

Tablica 5 – Izomeri heptana

Table 5 – Heptane isomers

Maks. topološka udaljenost Max. topological distance	Shema slaganja Construction scheme	Br. izomera No. of isomers
6	6 + 0	1
5	5 + 1	2
4	4 + 2	5
3	3 + 3	1

Tablica 6 – Izomeri oktana

Table 6 – Octane isomers

Maks. topološka udaljenost Max. topological distance	Shema slaganja Construction scheme	Br. izomera No. of isomers
7	7 + 0	1
6	6 + 1	3
5	5 + 2	7
4	4 + 3	6
3	3 + 4	1

Tablica 7 – Izomeri nonana

Table 7 – Nonane isomers

Maks. topološka udaljenost Max. topological distance	Shema slaganja Construction scheme	Br. izomera No. of isomers
8	8 + 0	1
7	7 + 1	3
6	6 + 2	9
5	5 + 3	14
4	4 + 4	8

Izvođenje na nastavi

Mislim da bi prebrojavanje konstitucijskih izomera metodom koju sam predložio bilo učenicima zabavno jer se sve na kraju svodi na igru slaganja štapića. Konstrukcija izomera viših alkana je međutim komplicirana, pa u pristupu valja biti metodčan. Stoga je najbolje slijediti predloženu shemu konstrukcije prema najvećoj dužini lanaca ili, još bolje, podijeliti zadatak po skupinama učenika, recimo tako da jedni slažu izomere nonana tipa 6 + 2, drugi tipa 5 + 3, a treći 4 + 4. Radi konačne provjere ime svakog izomera treba napisati u egzaktnoj IUPAC-ovoj nomenklaturi (najbolje na listić papira), pa onda vidjeti nisu li se pojavila dva spoja istog imena. Tako se zadatak prebrojavanja izomera pretvara i u vježbu ovladavanja kemijskom nomenklaturom.

Zadatak se može pretvoriti i u natjecanje dviju ili više ekipa učenika, no učenici moraju već biti izvježbani u prebrojavanju izomera. Naročito bi zanimljivo (i zahtjevno) bilo prebrojavanje izomera dekana ($N = 75$), pa i viših alkana za koje ovdje nije navedena shema slaganja. To bi s jedne strane bila provjera algoritma predloženog u ovome članku, a s druge prilika učenicima da se iskušaju u istraživačkom radu.

Literatura References

1. D. Grdenić, Povijest kemije, Novi Liber i Školska knjiga, Zagreb, 2001., str. 607–611.
2. D. H. Rouvray, Isomer enumeration methods, Chem. Soc. Rev. **3** (1974) 355–372, doi: <https://doi.org/10.1039/CS9740300355>.
3. D. H. Rouvray, The pioneers of isomer enumeration, Endeavour **34** (1975) 28–33, doi: [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(75\)90065-4](https://doi.org/10.1016/0160-9327(75)90065-4).
4. J. V. Knop, W. R. Müller, Ž. Jeričević, N. Trinajstić, Computer enumeration and generation of trees and rooted trees, J. Chem. Inf. Comput. Sci. **21** (2) (1981) 91–99, doi: <https://doi.org/10.1021/ci00030a009>.
5. A. Cayley, On the mathematical theory of isomers, Phil. Mag. **47** (1874) 444–447.
6. N. Raos, Što je dvodimenzijaska struktura, Nove Slike iz kemije – priručnik kemije u nastavi, (ur. N. Raos), Školska knjiga i Hrvatsko kemijskog društvo, Zagreb, 2004., str. 63–74.
7. N. Raos, Što nam mogu reći vrelišta alkana?, Kem. Ind. **65** (3-4) (2016) 175–178, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2015.039>.
8. A. Miličević, Grafovi u kemiji, Priroda **101** (12) (2012) 38–41.
9. F. M. Brückler, Kombinatorika u kemiji, Kem. Ind. **65** (7-8) (2016) 401–405, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2016.010>.
10. F. Hermann, Ueber das Problem, die Anzahl der Isomeren Paraffine der Formel C_nH_{2n+2} zu bestimmen, Chem. Ber. **13** (1880) 792, doi: <https://doi.org/10.1002/cber.188001301222>.
11. H. R. Henze, C. M. Blair, The number of isomeric hydrocarbons of the methane series, J. Chem. Soc. **53** (1931) 3077–3085, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01359a034>.
12. D. Perry, The number of structural isomers of certain homologs of methane and methanol, J. Am. Chem. Soc. **54** (7) (1932) 2918–2920, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01346a035>.
13. G. Pólya Kombinatorische Anzahlbestimmungen für Gruppen, Graphen und chemische Verbindungen, Acta Math. **68** (1937) 145–254, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02546665>.
14. J. V. Knop, W. R. Müller, K. Szymanski, N. Trinajstić, Computer generation of certain classes of molecules, SKTH/Kemija u industriji, Zagreb, 1985.

SUMMARY

How to Enumerate Constitutional Isomers of Alkanes

Nenad Raos

Enumeration of isomers, especially isomers of alkanes, is very instructive in teaching organic chemistry because it helps the students to gain greater proficiency in writing chemical formulas and systematic chemical names, as well as familiarizes them with the vast diversity of molecular structures. In this paper, a systematic approach for the construction of constitutional (structural) isomers of alkanes is described. It is based on grouping the isomers by their maximal chain length. The best way to apply this in the classroom is to use short sticks, e.g. matches, for the construction of alkane kenograms. The task of isomer construction should be organized as teamwork in a competitive manner. The approach is illustrated by enumerating isomers from C_4 to C_9 .

Keywords

Chemistry education, hydrocarbons, constitutional formulas, chemical graph theory

Institute for Medical Research and
Occupational Health, Ksaverska c. 2
10 000 Zagreb, Croatia

Professional paper
Received December 28, 2017
Accepted January 3, 2018