

## El problema del número de isómeros en las series homólogas de la Química Orgánica \*

por Sixto Rios

1. INTRODUCCIÓN. La cuestión objeto de este trabajo interesa tanto a matemáticos como a químicos, y unos y otros han contribuido a su desarrollo. No carece de interés observar que fué un matemático puro, el gran Cayley, quien en 1875 construyó las primeras tablas de isómeros de las parafinas  $C_n H_{2n+2}$  y de los alcoholes  $C_n H_{2n+1} OH$ , y también un matemático puro, Pólya, ha sido quien, en 1937, ha dado un avance decisivo al problema, que había permanecido sensiblemente estacionado, a pesar de algunas apreciables contribuciones de los químicos americanos Henze, Blair, Lunn, Senior, Douglas Perry y otros.

Como otros muchos problemas de las aplicaciones, esta cuestión ha dado origen a la introducción de algunos conceptos cuyo interés no se limita al problema de origen, sino que tiene un alcance muy superior. Así Cayley manejó la noción topológica de árbol <sup>(1)</sup> y llegó a la determinación del número de árboles de ciertos tipos, siendo este el punto de partida de una importante rama de la Matemática moderna, llamada teoría de grafos <sup>(2)</sup> o complejos unidimensionales.

El problema de la determinación, en cada serie homóloga de la Química orgánica, del número de isómeros en función del número de carbonos de las moléculas, se puede precisar en varias direcciones. Se puede buscar una fórmula recurrente, una fórmula directa exacta, o una fórmula límite que nos dé una visión del crecimiento del número de isómeros en la serie considerada al crecer el número de carbonos.

Puede decirse que después de los trabajos de Cayley no se encuentra ninguna contribución de interés en la literatura hasta los trabajos de los químicos ameri-

canos Henze y Blair <sup>(1)</sup>, que en 1931 completaron las tablas de Cayley, teniendo en cuenta los estereoisómeros, utilizando para ello unas interesantes fórmulas recurrentes, y los de Lunn y Senior (1929), que establecieron algunas interesantes relaciones del problema de los isómeros con los grupos de permutaciones.

Pero son, sin duda, los trabajos de Pólya (1937) los que representan un progreso decisivo en la cuestión. En primer lugar, ha logrado Pólya fórmulas recurrentes generales para diversas series homólogas, sin tener que considerar casos particulares como en las fórmulas de Henze y Blair y, en segundo lugar, ha llegado Pólya, utilizando recursos de la teoría de funciones de variable compleja y de la teoría de ecuaciones funcionales, a una fórmula límite asintótica del número de isómeros, lo que tiene una importancia considerable.

En lo que sigue pretendemos hacer un resumen de los principales resultados de Pólya.

2. GRAFOS. Vamos a introducir el concepto abstracto de grafo, que es el substratum matemático de las fórmulas de estructura y estereofórmulas, y permite llegar con claridad a la distinción entre unas y otras, lo que no siempre logran los libros de Química.

Siguiendo a Pólya, llamaremos grafo <sup>(2)</sup> a un sistema formado por dos clases de elementos: puntos y segmentos en número finito, entre los cuales se ha definido la relación fundamental «el punto P limita al segmento  $\sigma$ » o bien « $\sigma$  termina en P», la cual verifica las siguientes condiciones:

- I. Cada segmento está limitado por dos puntos.
- II. Los elementos del grafo forman un sistema conexo, es decir, se puede llegar de un elemento cualquiera del

<sup>(1)</sup> Anteriormente Kirchhoff (1874) y Staudt utilizaron esta misma noción en problemas de Electricidad y Geometría.

<sup>(2)</sup> D. König: *Theorie der endlichen und unendlichen Grafen*. (Leipzig, 1936).

<sup>(1)</sup> Véase la Bibliografía al final.

<sup>(2)</sup> En la nomenclatura de König, los grafos de Pólya se llaman grafos finitos conexos sin lazos.

grafo a otro mediante pasos sucesivos por elementos del grafo ligados entre sí por la relación fundamental.

Como consecuencia resulta que cada segmento está limitado por dos puntos y cada punto puede ser extremo de uno o más segmentos.

Si es  $p$  el número de puntos de un grafo y  $s$  el número de segmentos, al número  $\mu = s - p + 1$  se le llama orden de conexión del grafo. Si  $\mu = 0$ , el grafo se llama árbol. Un árbol contiene, pues, para el número  $p$  de puntos, el menor número posible de segmentos, a saber:  $p - 1$ . La figura 1 representa un grafo de orden de conexión 1; la figura 2, un árbol.

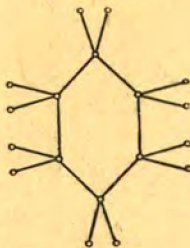


FIG. 1

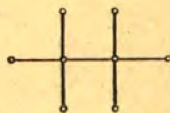


FIG. 2.

Un punto  $P$  en el que terminan  $k$  segmentos de un grafo forma, junto con dichos  $k$  segmentos, una corona, y  $P$  se llama centro de la corona.

En la figura 3 se representan dos grafos, en el primero de los cuales hay dos coronas de cuarto orden y en el segundo una corona de tercer orden.

Tiene una importancia fundamental para la aplicación a la Química, la numeración de los segmentos de cada corona de un grafo. Esto podemos hacerlo con alguno de los criterios siguientes:

a) Supondremos el grafo en un plano, y considerando una corona de orden  $k$ , numeraremos sus segmentos a partir de uno de ellos sucesivamente siguiendo el movimiento de la aguja de un reloj, colocado en el centro de la corona que consideramos. Evidentemente, con este convenio, hay  $k$  maneras distintas de numerar (según el segmento por que comencemos), que pueden representarse por las permutaciones del grupo cíclico  $C_k$ .

b) Podemos considerar el grafo en el espacio de tres dimensiones. Limitándonos al caso  $k=4$ , supondremos que el centro del grafo es el centro de un tetraedro regular, y los cuatro vértices son los extremos de los segmentos que parten de él. Asignaremos a los segmentos los mismos números que a los vértices del tetraedro, y éstos los numeraremos de modo que el tetraedro resulte dextrorso, es decir, de modo que un observador que tenga la cabeza en 1 y los pies en 2 y delante de él la arista 3, 4, tenga a la izquierda el 3 y a la derecha el 4.

Hay 12 maneras distintas de numerar los vértices del tetraedro que verifican aquella condición. Corresponden a los giros posibles que hacen coincidir el

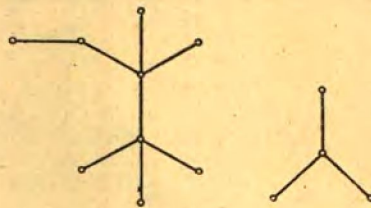


FIG. 3

tetraedro consigo mismo y pueden representarse por las 12 permutaciones del grupo alternado  $A_4$ .

c) Consideramos la corona topológicamente, es decir, sin tener en cuenta su situación respecto al plano o al espacio que la rodea. En esto caso consideramos  $k!$  numeraciones posibles en una corona de orden  $k$ , las cuales vendrán representadas por el grupo simétrico.

Vamos ahora a considerar el concepto de congruencia de dos grafos, que es fundamental desde el punto de vista teórico y en la aplicación a la Química.

Supondremos clasificados los puntos del grafo en tipos, con la condición de que cada punto pertenezca a un solo tipo. Un criterio puede ser el número de segmentos que terminen en cada punto: pero pueden darse otros criterios (por ejemplo, en Química, el elemento a que pertenece el átomo). Supondremos también numerados los segmentos de cada corona<sup>(1)</sup>.

Diremos que los grafos  $G$  y  $G'$  son congruentes si existe una correspondencia biunívoca entre sus elementos, que verifica las siguientes condiciones:

α) A cada segmento de  $G$  corresponde un segmento de  $G'$ .

β) A cada punto de  $G$  corresponde un punto del mismo tipo en  $G'$ .

γ) Se conserva la relación fundamental entre los elementos transformados.

δ) A cada corona de  $G$  corresponde una corona de  $G'$ , y las correspondientes permutaciones forman parte del grupo correspondiente.

Es fácil comprobar que la congruencia de grafos así definida posee las propiedades reflexiva, simétrica y transitiva.

3. FÓRMULAS QUÍMICAS. Si los puntos del grafo los consideramos como átomos y los segmentos como valencias, un grafo no es otra cosa que una fórmula química teóricamente posible. La condición I de la

(1) Un segmento puede pertenecer a dos coronas, pero los dos números que le corresponden, entonces son completamente independientes.

definición de grafo, significa ahora que no hay valencias libres, y la condición II de conexión significa que el conjunto de átomos considerado forma una sola molécula.

Las condiciones  $\alpha$ ),  $\beta$ ) y  $\gamma$ ) de la definición de congruencia tienen un significado perfectamente claro, pues no hacen más que precisar que se trata de una congruencia topológica en que no se tiene en cuenta longitud de segmentos, etc.

Limitándonos, por ejemplo, a grupos formados por átomos de cuatro valencias y una valencia, los llamados *CH-grafos*, entre los que se encuentran las parafinas, podemos aclarar la significación de la condición  $\delta$  de la congruencia: Si asignamos a cada corona el grupo simétrico  $S_4$ , diremos que dos grafos congruentes son *topológicamente* iguales, si le asignamos el grupo cíclico  $C_4$  diremos que son *planimétricamente* iguales, y si le asignamos el grupo alternado  $A_4$  diremos que son *estereométricamente* iguales. La introducción de la noción de grupo ligado a cada corona, permite así una distinción rigurosa entre fórmulas de estructura y estereofórmulas.

Dos grafos topológicamente iguales corresponden a la misma *fórmula de estructura* (y con esto quedan implícitamente definidos los *isómeros de estructura*), y dos grafos estereométricamente iguales corresponden a la misma *estereofórmula* (así quedan definidos los *estereoisómeros*). La noción de carbono asimétrico es perfectamente clara: centro de una corona con cuatro ramas topológicamente distintas.

**A. LAS FÓRMULAS RECURRENTE DE PÓLYA.** VAMOS a indicar brevemente cómo se obtiene una fórmula recurrente que nos dé el número  $R_n$  de radicales alquílicos  $-C_n H_{2n+1}$  estructuralmente distintos. Evidentemente,  $R_0=1$ . Si suponemos  $n \geq 1$ , resulta que  $R_n$  da el número de alcoholes  $C_n H_{2n+1} OH$  estructuralmente distintos, y tales alcoholes pueden obtenerse del metílico  $CH_3 OH$ , sustituyendo los tres átomos de hidrógeno por tres radicales alquílicos:

$$(1) \quad -C_j H_{2j+1}, \quad -C_k H_{2k+1}, \quad -C_l H_{2l+1}$$

con la condición

$$(2) \quad j+k+l=n-1, \quad j \geq 0, \quad k \geq 0, \quad l \geq 0.$$

Distinguiremos tres casos:

a) Los números  $j, k, l$ , son distintos (podemos suponer, por ejemplo,  $j < k < l$ ).

La condición de los tres radicales da lugar a  $R_j \cdot R_k \cdot R_l$ , compuestos distintos.

b) Si hay dos números iguales (por ejemplo,  $j \neq k=l$ ), el número de compuestos es:

$$R_j \frac{R_k (R_k + 1)}{2!}.$$

c) Si es  $j=k=l$ , el número de compuestos es:

$$\frac{R_j (R_j + 1) (R_j + 2)}{3!}.$$

Sumando para todos los casos posibles, tendremos la fórmula de Pólya

$$(3) \quad R_n = \frac{R_j (R_j + 1) (R_j + 2)}{3!} + \sum_{j \neq k} R_j \frac{R_k (R_k + 1)}{2!} + \sum_{j < k < l} R_j R_k R_l$$

Cómo se ha de verificar la condición (2), resulta que el primer término sólo se refiere a índices  $j$  tales que  $3j=n-1$ ; la primera sumatoria supone, además de  $j \neq k$ , que  $j+2k=n-1$ , y la tercera supone que sea  $j < k < l$  y  $j+k+l=n-1$ .

Con lo anterior no hemos hecho más que dar una idea del tipo de razonamientos que han permitido a Pólya deducir multitud de fórmulas recurrentes para los números de isómeros en series homólogas.

**5. LAS FÓRMULAS ASINTÓTICAS DE PÓLYA.** Estas fórmulas constituyen, sin duda, la contribución más personal e interesante de Pólya al problema de los isómeros. Fórmulas recurrentes como las que hemos visto en el § 4, permiten determinar sucesivamente el número de isómeros conociendo el número de átomos de carbono; y construir de este modo una tabla de la que es posible deducir algunas indicaciones sobre el crecimiento del número de isómeros en relación con  $n$ .

Así puede llegarse a fórmulas aproximadas empíricas; pero una fórmula *asintótica* permite precisar más, como vamos ver.

Pólya ha demostrado que si designamos por  $R_n$  el número de isómeros de estructura de los alcoholes de fórmula  $C_n H_{2n+1} OH$ , se verifica:

$$(1) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{R_n}{A \rho^{-n} n^{-\frac{3}{2}}} = 1$$

en que  $A$  y  $\rho$  son dos constantes características. (Su cálculo numérico es difícil, y hasta ahora sólo se ha visto que  $0,35 < \rho < 0,36$ ).

La expresión (1) nos dice que el número  $R_n$  viene dado por la función  $A \rho^{-n} n^{-\frac{3}{2}}$ , en el sentido de que el error tiende a cero cuando  $n \rightarrow \infty$ . Observemos que una fórmula límite no puede ser comprobada con ninguna tabla por extensa que sea, pues (1) quiere decir

que dado  $\epsilon > 0$ , se verifica que  $\left| \frac{R_n}{A \rho^{-n} n^{-\frac{3}{2}}} - 1 \right| < \epsilon$ ,

para  $n > N$ , pero nada sabemos respecto de  $N$ .

Tomando logaritmos podemos poner la fórmula (1) en la siguiente forma:

$$(3) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \log (n^{\frac{3}{2}} R_n) - \left( n \log \frac{1}{\rho} + \log A \right) \right] = 0$$

que tiene la ventaja de que puede comprobarse sin tener en cuenta los valores de  $A$  y  $\rho$ . En efecto: si tomamos como abscisas los valores  $n$  y como ordenadas  $\log(n^{\frac{3}{2}} R_n)$ , los puntos obtenidos, cuando  $n \rightarrow \infty$ , se aproximan a la recta  $y = x \log \frac{1}{\rho} + \log A$ . Ello da, además, el medio de obtener valores aproximados de  $\rho$  y  $A$ .

Leyes del tipo de la (1), ha obtenido Pólya para diversas series homólogas, que pueden estudiarse en sus memorias (véase la bibliografía, al final).

Aquí vamos a limitarnos para terminar a hacer algunas indicaciones relativas al método para obtenerlas.

Consideremos la serie de potencias:

$$(4) \quad r(x) = R_0 + R_1 x + R_2 x^2 + \dots + R_n x^n + \dots$$

Se comprueba fácilmente que  $r(x)$  verifica la siguiente ecuación funcional:

$$(5) \quad r(x) = 1 + x \frac{r(x)^3 + 3r(x)r(x^2) + 2r(x^3)}{6}$$

En efecto, de (4) se deduce:

$$r(x)^3 = \sum_j R_j^3 x^{3j} + 3 \sum_{j \neq k} R_j R_k^2 x^{j+2k} + 6 \sum_{j < k < l} R_j R_k R_l x^{j+k+l}$$

$$3r(x)r(x^2) = 3 \sum_j R_j x^{3j} + 3 \sum_{j \neq k} R_j R_k x^{j+2k}$$

$$2r(x^3) = 2 \sum_j R_j x^{3j} \text{ de donde, multiplicando por}$$

$$\frac{x}{6} \text{ y sumando, resulta } x \frac{r(x)^3 + 3r(x)r(x^2) + 2r(x^3)}{6} =$$

$$= \sum_j \frac{R_j^3 + 3R_j^2 + 2R_j}{6} x^{3j+1} + \sum_{j \neq k} R_j \frac{R_k^2 + R_k}{2} x^{j+2k+1} + \sum_{j < k < l} R_j R_k R_l x^{j+k+l+1}$$

Comparando ésta con la fórmula recurrente (2) del § 4 y como  $R_0 = 1$ , se obtiene la ecuación funcio-

nal (5). Ella permite la determinación del radio de convergencia de la serie de potencias, utilizando un teorema de Jungen relativo a las singularidades de las funciones definidas por tales series. De este modo se obtiene la fórmula:  $R_n \sim A \rho^{-n} n^{-\frac{3}{2}}$ .

Sería salirse de los límites que nos hemos impuesto, dar mayor desarrollo a esta exposición, cuyo objeto no es otro que suscitar el interés por los trabajos de Pólya, los cuales sugieren multitud de cuestiones pendientes de solución, la más importante de las cuales es, sin duda, la obtención de una fórmula exacta para  $R_n$  y para los números análogos en otras series homólogas.

Cabría también estudiar con estos métodos los tipos especiales de isomería que suelen consignarse en los tratados de Química orgánica.

## BIBLIOGRAFIA

- [1]. Blair (C. M.) y Henze (H. R.): Journal of the American Chemical Society 53 (1931), págs. 3042-3046; 54 (1931), págs. 3077-3085; 54 (1932), págs. 1098-1106; 54 (1932), págs. 1538-1545; 55 (1933), págs. 680-686; 56 (1934), pág. 157.
- [2]. Cayley (A.): Collected mathematical papers. (Cambridge, 1889-1898).
- [3]. Delannoy: Bull. de la Soc. Chim. 1894.
- [4]. Gordan y Alexejff: Sitz. de Erlangen, 1900.
- [5]. Jordan (C.): J. f. die reine und angewandte Math. 70 (1869), págs. 185-190.
- [6]. König (D.): Theorie der endlichen und unendlichen Graphen (Leipzig, 1936).
- [7]. Lunn (A. C.) y Senior (J. K.): Journal of Physical Chemistry 33 (1929), págs. 1027-1079.
- [8]. Pólya (G.): Helvetica Chimica Acta 19 (1936), págs. 22-24; Comptes Rendus, Académie des Sciences 201 (1935), págs. 1167-1169. Ibidem 202 (1936), págs. 415-443; Vierteljahrsschrift d. Naturf. Ges. Zürich 81 (1936), págs. 243-258; Acta Mathematica, t. 68.
- [9]. Sylvester: Am. Journ. of Math. 1878.

## Sôbre a existência não contraditória

por J. Albuquerque (bolseiro em Roma do I. A. C.)

No complexo confuso de determinantes da atitude científica perante a realidade, aparecem talvez como resultantes, as aspirações de conhecer e de prevenir. Do mesmo modo as duas características mais impressionantes do trabalho científico são consequentemente o carácter descritivo e o carácter preventivo.

Numa teoria científica imaginam-se situações especiais, circunstâncias determinadas com maior ou

menor generalidade e possibilidade de verificação, e elaboram-se outras situações que se sucedem a essas.

Para criar uma situação inicial, pensam-se determinados objectos relacionados por certas proposições: os objectos são referidos pelos seus nomes,

(1) Nota final do capítulo I do original português do livro intitulado «Teoria generale degli insiem», que possivelmente será publicado em Roma.