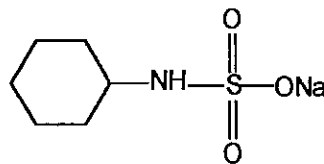


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Natrium Siklamat

Siklamat pertama kali disintesis pada tahun 1937 oleh Michel Sveda mahasiswa University of Illionis Amerika Serikat. Sveda pertama kali menemukan rasa manis secara tidak sengaja pada kertas rokoknya, kemudian Sveda merencanakan rasa manis dari bahan kimia seperti garam kalsium dan natrium dengan asam siklamat. Siklamat dipatenkan pertama kali oleh Dupont dan kemudian dijual ke Abbot Laboratories. Abbot mempelajari pentingnya siklamat dan mengajukan obat baru yang merupakan aplikasi dari siklamat pada tahun 1950. Selain itu produk dari Abbot ini juga dipakai sebagai masker untuk memberi rasa manis pada antibiotik. Siklamat pada awalnya dijual dalam bentuk tablet dan direkomendasikan untuk digunakan sebagai pemanis bagi penderita diabetes dan siapa saja yang ingin mengurangi gula dalam makanannya karena tidak menyebabkan kanker. Pada tahun 1958, siklamat digolongkan sebagai GRAS (Generally Recognized as Safe)^[2,4].



Gambar. 2.1. Struktur Natrium Siklamat

Natrium siklamat merupakan garam natrium dari asam siklamat dengan rumus $C_6H_{11}NH_2SO_3Na$. Natrium siklamat berasa manis tanpa rasa ikutan yang kurang disenangi sangat mudah larut dalam air dan intensitas kemanisannya sekitar 30 kali kemanisan gula tebu murni. Rasa manis siklamat masih dapat dirasakan sampai pengenceran 1 : 10.000. Larutan siklamat 10 % memiliki pH 5,5 sampai 7,5. Natrium siklamat dalam industri makanan dipakai sebagai bahan pemanis nirgizi untuk mengganti sukrosa. Dalam perdagangan dikenal sebagai Assugrin, Sucaryl dan nama kimiawinya adalah natrium sikloheksilsulfamat atau natrium siklamat. Karena sifatnya yang tahan panas maka sesuai untuk dipakai dalam makanan yang diproses dalam kaleng^[1,5].

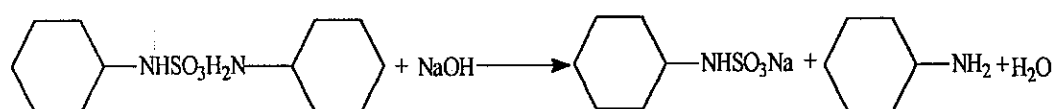
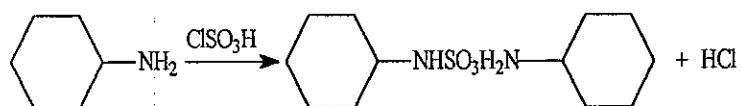
2.2. Metode Pembuatan Natrium Siklamat

Pembuatan natrium siklamat dilakukan dengan mereaksikan asam sulfamat dengan sikloheksilamin sehingga terbentuk garam sikloheksilamonium sulfamat dan gas amonia. Garam sikloheksilamonium sulfamat ditambah NaOH sehingga terbentuk natrium siklamat, sikloheksilamin dan air sebagai hasil samping^[6].

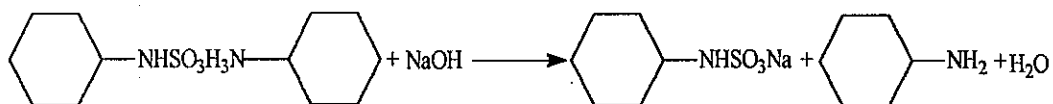
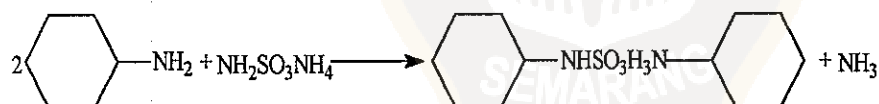
Menurut Andrieth dan Sveda^[2], pembuatan natrium siklamat dapat dilakukan dengan beberapa metode, antara lain:

- a. Sikloheksilamin disulfonasi dengan melarutkan karbon tetraklorida, larutan didinginkan pada suhu 5 °C dan sedikit demi sedikit ditambahkan asam kloro sulfamat. Garam sikloheksilamonium dipisahkan dari endapan asam sikloheksilsulfamat. Endapan tersebut disaring dan dilarutkan

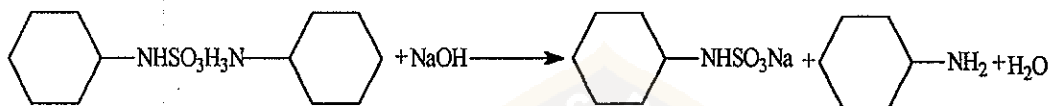
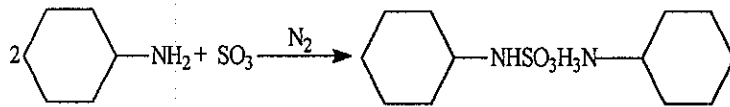
dengan natrium hidroksida dan diuapkan sampai kering. Residu yang kering dikristalisasi dengan air untuk memperoleh natrium siklamat serta sikloheksilamin dan air sebagai hasil samping.



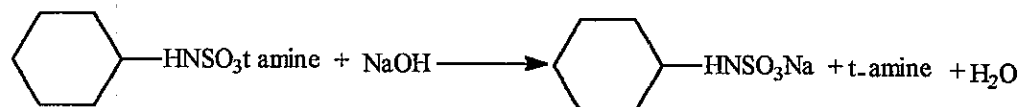
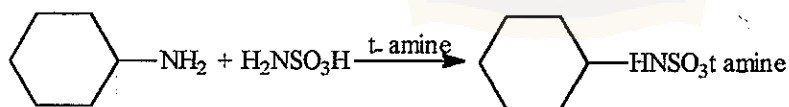
- b. Sikloheksilamin direaksikan dengan amonium sulfamat sehingga terbentuk garam sikloheksilamonium sulfamat kemudian ditambah natrium hidroksida sehingga terbentuk natrium siklamat serta sikloheksilamin dan air sebagai hasil samping.



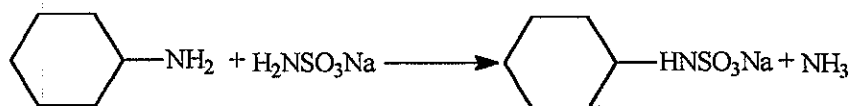
- c. Siloheksilamin direaksikan dengan sulfur trioksida dan katalis yang dipakai adalah gas nitrogen. Reaksi akan membentuk garam sikloheksilamonium sulfamat. Garam ini ditambah dengan natrium hidroksida akan terbentuk natrium siklamat dan hasil sampingnya adalah sikloheksilamin dan air.



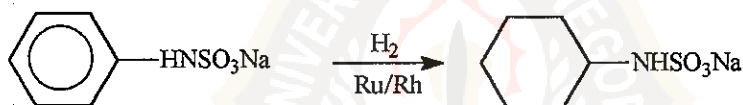
- d. Sikloheksilamin direaksikan dengan asam sulfamat dan dipakai katalis t-amin sehingga terbentuk t-amin siklamat, garam ini selanjutnya ditambah dengan natrium hidroksida sehingga terbentuk natrium siklamat dan hasil samping t-amin dan air.



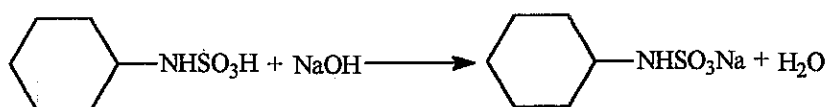
- e. Sikloheksilamin direaksikan dengan natrium sulfamat sehingga terbentuk natrium siklamat dan amoniak sebagai hasil samping.



- f. Mereduksi katalitik natriumfenil sulfamat dengan gas hidrogen dan katalis yang digunakan yaitu rubidium atau rodium sehingga terbentuk natrium siklamat.



- g. Sikloheksilisosianat direaksikan dengan asam sulfat maka akan terbentuk asam siklamat dan karbon dioksida. Asam ini ditambah dengan natrium hidroksida maka akan terbentuk natrium siklamat dan air^[2].



2.3. Identifikasi dan Analisa Struktur

Identifikasi produk dapat dilakukan dengan cara-cara seperti, membandingkan titik lebur dengan informasi literatur. Selain itu dapat digunakan spektrofotometer UV, IR, MS, dan H-RMI.

2.3.1. Spektroskopi Massa (MS)

Metode ini digunakan untuk menentukan berat molekul suatu senyawa. Prinsip dari metode ini adalah perubahan molekul netral menjadi molekul bermuatan (ion) dengan melepaskan elektron. Dalam sebuah spektrometer, suatu contoh dalam keadaan gas dibombardir dengan elektron yang berenergi cukup tinggi. Tabrakan antara sebuah molekul organik dan salah satu elektron berenergi tinggi menyebabkan lepasnya sebuah elektron dari molekul organik dan terbentuklah suatu ion organik. Ion organik yang dihasilkan ini tidak stabil dan pecah menjadi fragmen kecil baik berbentuk radikal bebas maupun ion-ion lain. Dalam sebuah spektrometer massa yang khas, fragmen yang bermuatan positif ini akan dianalisa.



Dengan M adalah molekul netral dan M^+ adalah molekul bermuatan (ion). Bentuk spektrum pada spektroskopi massa merupakan grafik kelimpahan (intensitas) relatif (%) versus rasio massa/muatan elektron (m/e) dari partikel

positip yang diperoleh dari pembombardiran suatu senyawa dengan elektron berenergi tinggi^[7,8,9].

Komponen-komponen pada spektrometer massa adalah:

1. Sistem penanganan cuplikan.
2. Ruang pengionan dan pemercepat.
3. Tabung penganalisis dan magnet.
4. Pengumpul ion dan penguat.
5. Pencatat.

Spektrometer massa dapat juga digabung langsung dengan kromatografi gas sehingga komponen-komponen yang terelusi langsung masuk ke dalam sumber ion, dan akan diperoleh spektra lengkap dari komponen-komponen tersebut^[10].

2.3.2. Spektroskopi Infra Merah (IR)

Spektrofotometer infra merah merupakan alat/instrumen yang digunakan untuk mendeteksi gugus fungsional. Inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi dengan cara yang serupa dengan dua bola yang terikat dengan pegas. Bila molekul menyerap radiasi infra merah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Jadi molekul berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi. Energi yang terserap ini akan dibuang dalam bentuk panas bila molekul itu kembali dalam keadaan dasar.

Keadaan vibrasi dari ikatan terjadi pada keadaan tetap atau terkuantitas tingkat-tingkat energi. Panjang gelombang eksak dari absorpsi oleh suatu ikatan tertentu tergantung pada macam getaran dari ikatan-ikatan tersebut. Oleh karena itu tipe ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan^[10,11].

Pancaran infra merah pada umumnya menyatu pada bagian spektrum elektromagnetik yang terletak antara daerah tampak dan daerah mikro. Bila suatu molekul menyerap radiasi infra merah maka energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat tersebut^[11,12].

Daerah spektrum infra merah yang banyak terjadi gerakan vibrasi dapat dibagi dalam tiga bagian:

1. Daerah infra merah dekat yang meliputi daerah bilangan gelombang 1250 - 4000 cm^{-1} (panjang gelombang 1,8 - 2,5 μm)
2. Daerah infra merah dasar yang meliputi daerah bilangan gelombang 4000 - 677 cm^{-1} (panjang gelombang 2,5 - 15 μm)
3. Daerah infra merah jauh meliputi daerah bilangan gelombang 677 - 50 cm^{-1} .

Dalam peralatan yang digunakan tersebut daerah infra merah dasar dibagi atas dua bagian, yaitu daerah frekuensi gugus pada daerah bilangan gelombang 4000 - 2000 cm^{-1} (2,5 - 5,0 μm) dan daerah sidik jari pada daerah bilangan gelombang 2000 - 650 cm^{-1} (5,0 - 15,4 μm)^[13].

Daerah sidik jari spektra kebanyakan terdiri atas vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul dimana gerakan gesekan vibrasi atom atau ikatan kovalen yang membentuk kerangka molekul sangat peka (saling

mempengaruhi^[12]. Daerah tersebut dinamakan daerah sidik jari karena pada daerah itu setiap molekul mempunyai spektra yang berbeda dan spesifik. Pada daerah ini, dengan perbedaan kecil dalam kerapatan elektron, konsistuen atau struktur molekul akan memberikan perbedaan spektra yang mencolok pada distribusi puncak-puncak serapannya. Oleh karena itu bila spektra mempunyai penyesuaian yang tepat (close match) di daerah ini (serta daerah frekuensi gugus) maka hal ini merupakan bukti yang kuat bahwa senyawa yang memberikan kedua spektra ini adalah identik.

Bentuk spektra pada daerah sidik jari biasanya rumit, sehingga sukar untuk dilakukan interpretasi spektra yang tepat di daerah ini, tetapi justru kerumitannya itu yang menjadikan daerah ini khas untuk identifikasi senyawa^[12].

Kebanyakan spektrum infra merah merekam panjang gelombang versus % T. Bentuk spektrum pada spektroskopi infra merah dapat diperoleh dengan mengalurkan prosen transmitan (%T) terhadap perubahan angka gelombang^[7,8].

2.3.3. Spektroskopi Ultra Violet (UV)

Metode ini didasarkan pada penyerapan sinar UV oleh suatu larutan tak berwarna^[7,8]. Spektroskopi UV memberikan informasi mengenai transisi elektronik dalam suatu molekul. Daerah spektra elektromagnetik UV terletak pada kisaran 200 - 300 nm. Penyerapan energi oleh suatu molekul dalam daerah UV menghasilkan eksitasi elektron dari orbital terisi (occupied orbital) dengan tingkat energi rendah ke orbital tak terisi (unoccupied orbital) dengan tingkat energi tinggi^[13,14]. Spektra elektron suatu molekul adalah hasil transisi antara dua tingkat

energi elektron pada molekul tersebut. Sistem atau gugus atom yang menyebabkan absorpsi cahaya disebut kromofor. Pada umumnya senyawa yang mempunyai transisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ mengabsorpsi cahaya pada panjang gelombang sekitar 150 nm, sedangkan senyawa yang mempunyai transisi $n \rightarrow \sigma^*$ dan $\pi \rightarrow \pi^*$ (disebabkan oleh kromofor tak terkonjugasi) mengabsorpsi cahaya pada panjang gelombang sekitar 200 nm. Senyawa yang mempunyai transisi $n \rightarrow \pi^*$ mengabsorpsi cahaya pada panjang gelombang 200 - 400 nm^[12]. Bentuk spektrum pada spektroskopi UV dapat diperoleh dengan mengalurkan absorbansi (A) terhadap panjang gelombang (λ)^[7,8].

2.4.3. Spektroskopi Resonansi Magnet Inti-Proton (H-RMI)

Sesuai dengan namanya, resonansi magnet inti (RMI) berhubungan dengan sifat magnet dari inti atom. Dari spektrometri RMI akan diperoleh gambaran perbedaan sifat magnet dari berbagai inti yang ada dan untuk menduga letak inti tersebut dalam molekul. Pada spektrum H-RMI akan dapat diduga ada berapa banyak jenis lingkungan hidrogen yang ada dalam molekul, dan juga jumlah atom hidrogen yang ada pada atom karbon tetangga^[16].

Spektrum H-RMI suatu senyawa dapat dibuat secara langsung dari senyawa bentuk cairan murni. Jika senyawa berbentuk padatan maka spektrum ditentukan dalam bentuk larutan. Telah dikenal berbagai jenis pelarut yang dipakai untuk menentukan spektrum H-RMI. Jika diinginkan mempelajari proton dari senyawa yang dianalisis maka pelarut yang dipakai harus tidak mengandung

proton, karena dapat mengganggu. Pelarut yang sering digunakan adalah CCl_4 , D_2O , dan deuterokloroform^[3].

Spektrum H-RMI dapat dihasilkan dengan dua metode. Yang pertama mirip dengan cara memperoleh spektrum optis, dengan cara ini sinyal absorpsi diukur pada saat frekuensi elektromagnetik divariasikan. Yang kedua adalah dengan menggunakan oskilator frekuensi radio yang konstan dan memvariasikan medan magnet secara luas^[8].

Instrumen H-RMI terdiri atas komponen-komponen utama antara lain:

1. Magnet
2. Generator medan magnet untuk sweeping
3. Sumber frekuensi radio
4. Detektor sinyal
5. Perekam
6. Tempat sampel dan kelengkapannya

