

**OPTIMISASI RASIO DIAZINON/ASAM METAKRILAT SECARA TEORITIK BERDASARKAN  
METODA SEMIEMPIRIK AM1  
UNTUK SINTESIS POLIMER TERCETAK MOLEKUL**

**Theoretical Optimization of Diazinon/Methacrylic Acid Ratio based on  
AM1 Semiempirical Method for Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer**

**<sup>1</sup>Andrian Saputra, <sup>2</sup>Karna Wijaya, <sup>3</sup>Mohd Noor Ahmad, <sup>2\*</sup>Iqmal Tahir**

<sup>1</sup>) Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Lampung,  
Bandar Lampung 35145

<sup>2</sup>) Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara,  
Yogyakarta 55281

<sup>3</sup>) School of Material Engineering, University Malaysia Perlis,  
02600 Jejawi Arau, Perlis, Malaysia

\* Contact person. Telp : 0274-545188; Email : iqmal@ugm.ac.id

**ABSTRAK**

Rasio optimum diazinon/asam metakrilat pada desain polimer tercetak molekul untuk aplikasi sensor diazinon berbasis *quartz crystal microbalance* telah ditentukan secara teoritik menggunakan perhitungan mekanika kuantum semiempirik AM1. Kajian ditentukan berdasarkan pemodelan molekul yang mempelajari interaksi non kovalen antara diazinon sebagai templat dan asam metakrilat sebagai monomer fungsional. Analisis dilakukan untuk mencari kestabilan kompleks yang terbentuk dengan berdasarkan parameter energi interaksi antara diazinon dan asam metakrilat yang dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak Hyperchem 7.5. Hasil penelitian menunjukkan pembentukan kompleks stabil terjadi dengan melibatkan ikatan hidrogen. Untuk kompleks dengan energi interaksi optimum diperoleh dari kompleks diazinon/asam metakrilat dengan rasio 1:3, yang kemudian direkomendasikan sebagai rasio mol optimum pada sintesis polimer tercetak diazinon.

**Kata kunci : diazinon, asam metakrilat, semiempirik AM1, polimer tercetak molekul, Quartz Crystal Microbalance**

**ABSTRACT**

An optimum ratio between diazinon/methacrylic acid for designing of molecular imprinted polymer (MIP) to apply as diazinon sensor based on quartz crystal microbalance have been done theoretically by using AM1 semiempirical quantum mechanics calculations. This study is performed based on molecular modeling to study non covalent interactions between diazinon as template and methacrylic acids as functional monomers. The analysis was done to determine stability of a diazinon/methacrylic acid complex using interaction energies as stability parameters based on calculation which were run with Hyperchem 7.5 software. The result showed that complex diazinon/methacrylic acid interactions are existed via hydrogen bonding. A complex with optimum interaction energy was resulted on the ratio at 1:3 and it indicates as the optimum mole ratio diazinon/methacrylic acid for synthesise of diazinon imprinted polymer.

**Keywords: diazinon, methacrylic acid, AM1 semiempirical, molecular imprinted polymer, Quartz Crystal Microbalance**

## PENDAHULUAN

Diazinon (O,O-dietil O-[4-metil-6-(propan-2-il)pirimidin-2-il] fosforothioat) dikenal sebagai senyawa yang banyak digunakan untuk pestisida, namun senyawa organofosfat ini juga diketahui memiliki toksisitas yang tinggi (Manal *et al.* 2008). Pengendalian penggunaan diazinon harus dilakukan secara terjamin untuk mencegah kerusakan lingkungan. Analisis kualitas lingkungan dari risiko pencemaran pestisida ini terutama untuk penentuan kuantitatif kadar diazinon dalam air, produk pertanian ataupun dalam sistem air tanah.

Penentuan kadar diazinon yang paling umum adalah dengan menggunakan analisis khromatografi seperti HPLC (Alberto *et al.* 2003). Metode analisis ini digunakan pula oleh Bempah *et al.* (2012) dan Sadlo *et al.* (2007) untuk meneliti kandungan residu diazinon pada buah dan sayuran. Penggunaan teknik analisis diazinon yang cepat dan mudah sangat diperlukan. Sensor kimia untuk analisis pestisida dapat dilakukan dengan menggunakan *Quartz Crystal Microbalance* (QCM) yang mampu mendeteksi kadar dalam jumlah runutan (Marx, 2007). QCM bekerja mendeteksi molekul analit dengan berdasarkan pengukuran perbedaan frekuensi yang melewati kristal piezoelektrik akibat penyerapan massa analit pada permukaan kristal tersebut. Selektivitas

QCM terhadap satu jenis molekul target dapat ditingkatkan dengan melakukan pelapisan bahan baru yang dikenal sebagai polimer tercetak molekul atau *Molecular Imprinted Polymer / MIP* (Dickert and Lieberzeit, 2007).

MIP adalah suatu matriks polimer yang mengelilingi templat atau molekul analit yang kemudian templat tersebut dihilangkan sehingga terbentuk rongga atau kaviti yang memiliki afinitas tinggi terhadap templat (Anderson and Nicholls, 1997). Sintesis MIP dilakukan dengan cara *self-assembly* antara monomer fungsional dengan molekul templat dalam larutan yang diikuti dengan kopolimerisasi monomer fungsional dengan sejumlah besar molekul *crosslinker* yang sesuai. Setelah polimer terbentuk, kemudian molekul templat dilepaskan kembali dengan menggunakan pelarut yang sesuai atau dengan pemanasan sehingga akan dihasilkan kaviti atau ruang kosong yang mirip dengan molekul templat (Jin and Kyung, 2005). Pada Gambar 1 disajikan skema proses sintesis MIP sehingga pada produk akhir tersisa kaviti hasil pencetakan molekul templat. Sintesis tersebut dilakukan berdasarkan prinsip polimerisasi dengan melibatkan molekul target (templat), monomer fungsional, *crosslinker*, inisiator dan pelarut. Untuk keperluan optimasi komposisi tertentu dan kondisi proses

sintesis MIP dapat dilakukan dengan langkah *trial and error*, desain eksperimen atau desain berbantuan komputer. Salah satu faktor penting dalam sintesis MIP adalah rasio mol antara templat dan monomer fungsional yang digunakan. Jadi untuk keperluan sintesis MIP diazinon untuk aplikasi sensor QCM pestisida diperlukan informasi rasio mol optimum antara diazinon dan monomer fungsional.

Beberapa paper melaporkan penggunaan asam metakrilat cukup baik untuk digunakan sebagai fungsional monomer bagi templat yang memiliki situs aktif polar (Jin and Kyung, 2005; Yan and Row, 2006; dan Khan *et al.* 2012). Kajian interaksi asam metakrilat dan diazinon yang disajikan pada paper ini yang merupakan hasil pemodelan molekul. Penggunaan kajian teoritik untuk desain MIP relatif dapat membantu misal untuk penentuan rasio mol antara templat dan monomer fungsional yang digunakan. Kajian ini berdasarkan interaksi antara monomer dan templat untuk membentuk struktur kompleks yang stabil dan hal ini dapat ditentukan dengan menggunakan parameter energi ikat untuk membentuk kompleks tersebut (Yao *et al.* 2008). Pada aplikasi untuk bahan polimer tercetak molekul ini sendiri, kajian pemodelan molekul telah banyak dilaporkan di beberapa paper (Spivak, 2005; Yao *et al.* 2008) dan berhasil menghasilkan data

teoritik yang bermanfaat untuk sintesis selanjutnya.

Dalam hal mengkaji interaksi monomer dan templat ini dapat dilakukan penggunaan perhitungan mekanika kuantum *ab initio* atau semiempirik. Salah satu metoda semiempirik yang dapat digunakan untuk mempelajari interaksi antarmolekul adalah metoda AM1. Perhitungan ini telah berhasil digunakan dalam mengevaluasi interaksi non-kovalen pada kasus jaringan ikatan hidrogen pada kristal organik (Hajnal *et al.* 1999), homo polimerisasi spiroortokarbonat (Harris *et al.* 2000), dan interaksi ikatan hidrogen antarmolekul pada stereoisomer asam  $\alpha$ -fenil furilsinamat (Talaber *et al.* 2003). Penggunaan metoda semiempirik AM1 telah digunakan untuk keperluan desain MIP oleh beberapa peneliti (Farrington and Regan, 2007, Yao *et al.* 2008, Tahir *et al.*, 2012<sup>a</sup>) karena alasan kecepatan dan tingkat akurasi yang tetap mampu memberikan hasil memuaskan.

Paper ini menyajikan pemodelan molekul interaksi antara diazinon-asam metakrilat dengan pendekatan metoda semiempirik AM1 yang menghasilkan data rasio molekul terbaik. Data tersebut diharapkan merupakan rasio mol untuk keperluan sintesis MIP guna aplikasi pembuatan sensor diazinon berbasis QCM.

## METODOLOGI

## Material

Molekul yang dimodelkan adalah diazinon dan asam metakrilat, serta kompleks hasil pembentukan diazinon-asam metakrilat dengan rasio 1:1 sampai 1:6.

## Instrumentasi

Semua proses optimasi dan perhitungan pada penelitian ini menggunakan software Hyperchem 7.5 (Hypercube) dan komputer dengan spesifikasi : processor Intel® Pentium® 4 CPU 3,00 GHz (2 CPUs), memory 480 MB RAM, dan sistem operasi XP 32 bit.

## Prosedur

Penelitian ini dimulai dengan melakukan pemodelan molekul pestisida diazinon dan asam metakrilat dengan rasio templat-monomer yang berbeda-beda dimana masing-masing molekul dibuat dalam bentuk stuktur 2D dengan perangkat lunak Hyperchem 7.5. Selanjutnya pada model molekul yang sudah terbentuk dilakukan optimasi geometri menggunakan algoritma Polak Ribiere dengan gradien *Root Mean Square* (RMS) 0,001 kkal/(Å.mol). Perhitungan energi dan struktur elektronik molekul dilakukan dengan menggunakan pendekatan mekanika kuantum semiempirik AM1 dengan metode *Self Consisten Field* (SCF) pada tingkat *Restricted Hartree-Fock* (RHF).

Perhitungan dinyatakan selesai sampai kriteria konvergensi tercapai.

Parameter yang digunakan untuk mengetahui tingkat kestabilan kompleks yang terbentuk adalah energi interaksi kompleks diazinon-asam metakrilat yang didapat dengan menerapkan persamaan :

$$\Delta E = E_{\text{kompleks}} - E_{\text{diazinon}} - (n) E_{\text{asam metakrilat}}$$

(Farrington and Regan, 2007)

Dimana  $E_{\text{kompleks}}$ ,  $E_{\text{diazinon}}$ , dan  $E_{\text{asam metakrilat}}$  berturut-turut adalah energi ikat kompleks diazinon-asam metakrilat, diazinon, dan asam metakrilat. Masing-masing nilai energi tersebut diperoleh dari data *log file* hasil optimasi geometri masing-masing senyawa yang dimodelkan. Nilai n pada persamaan tersebut adalah jumlah asam metakrilat yang diinteraksikan dan pada penelitian ini dibatasi antara 1-6.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bagian ini, diuraikan uraian mengenai analisis struktur diazinon dan penentuan rasio diazinon/asam metakrilat. Analisis struktur diazinon dilakukan untuk mengetahui sisi aktif yang berpotensi untuk berinteraksi dengan asam metakrilat melalui interaksi non kovalen, khususnya ikatan hidrogen. Pada pembahasan selanjutnya terkait tentang interaksi diazinon-asam metakrilat dan analisis rasio templat-monomer optimum untuk mendapatkan MIP dengan selektivitas dan afinitas terbaik.

### Analisis Struktur Diazinon

Diazinon merupakan pestisida golongan organofosfat dengan rumus molekul  $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$ . Struktur diazinon terdiri dari cincin aromatik dengan dua atom nitrogen pada cincin aromatik dan gugus-gugus substituen pada cincin tersebut yaitu gugus metil dan isopropil yang merupakan gugus pendorong elektron serta gugus -O-P(S)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub> yang merupakan pusat elektronegatif pada molekul diazinon dan bertindak sebagai gugus penarik elektron. Model struktur 3D dari molekul diazinon ditunjukkan pada Gambar 2(a). Dari hasil perhitungan diketahui diazinon memiliki nilai momen dwikutub diazinon sebesar 6,596 debye. Nilai momen dwikutub yang relatif besar ini mengindikasikan bahwa molekul diazinon merupakan molekul sangat polar yang akan berinteraksi dengan baik dengan monomer fungsional yang juga memiliki kepolaran yang besar. Contoh beberapa monomer fungsional yang polar yang umum digunakan dalam sintesis MIP antara lain adalah asam metakrilat, asam akrilat, vinilimidazola, 2-vinilpiridin, 4-vinilpiridin, akrilamida, asam akrilamido-2-metil-1-propanasulfonat, dan hidroksi etil metakrilat (Vasapollo *et al.*, 2011).

Untuk mengetahui sisi aktif dari molekul diazinon, dilakukan analisis peta kontur rapat muatan total dan potensial elektrostatik. Gambar 2(b) menunjukkan peta kontur rapat muatan total diazinon.

Dari Gambar 2(b) terlihat bagian sebaran muatan elektron terbesar yang ditunjukkan dengan garis-garis kontur yang lebih rapat dari pada bagian yang lain yaitu terdapat pada dua atom nitrogen pada cincin aromatik dan atom oksigen (O) dan sulfur (S) pada gugus -O-P(S)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>. Secara umum, peta rapat muatan elektron total merepresentasikan fungsi kerapatan elektron untuk elektron valensi molekul pada tingkat  $e/a_0^3$  yang menggambarkan peluang untuk menemukan elektron pada suatu titik dalam ruang seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3. Nilai tersebut adalah jumlah dari setiap elektron  $\psi_i^2$ , dimana  $\psi$  menggambarkan orbital molekul yang ditempati oleh sejumlah  $i$  elektron (Khan *et al.*, 2012). Dari data ini dapat diketahui atom-atom apa saja yang memiliki rapat muatan elektron terbesar yang memungkinkan dapat menimbulkan ikatan hidrogen yang baik jika diinteraksikan dengan molekul asam metakrilat.

Untuk memberikan informasi yang lebih banyak dan lebih menyakinkan mengenai daerah mana yang merupakan sisi aktif molekul diazinon digunakan peta kontur potensial elektrostatik seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2(c). Dari data kontur potensial elektrostatik, dapat dilihat dengan jelas terdapat empat daerah yang memiliki potensial elektron tertinggi yang ditunjukkan oleh garis berwarna merah dimana daerah ini bersesuaian dengan data

kontur rapat muatan total sehingga diyakini empat daerah ini merupakan sisi aktif molekul diazinon. Kemudian dari data inilah akan ditentukan kombinasi interaksi antara diazinon dan asam metakrilat yang diharapkan dapat memberikan interaksi non kovalen terbaik untuk meningkatkan selektivitas dari MIP yang akan disintesis.

### Interaksi Diazinon-Asam Metakrilat

Gambar 4 menunjukkan visualisasi kombinasi interaksi kompleks diazinon-asam metakrilat pada posisi yang berbeda-beda. Pada Gambar 4, model (1), (2), (3), dan (4) menunjukkan interaksi asam metakrilat pada sisi aktif diazinon dengan karakteristik interaksi kompleks melalui ikatan hidrogen dan model (5) dan (6) bukan pada sisi aktif diazinon dengan karakteristik interaksi kompleks melalui gaya dipol sesaat. Dalam studi ini, pertimbangan memasukkan model (5) dan (6) adalah sebagai perbandingan untuk mempelajari grafik energi interaksi kompleks diazinon-asam metakrilat dengan jumlah molekul asam metakrilat yang lebih tinggi (khusus untuk rasio 1:5 dan 1:6).

Gambar 5 merupakan diagram energi interaksi kompleks diazinon-asam metakrilat dengan rasio 1:1 seperti yang telah disajikan pada Gambar 4. Dari Gambar 5 dapat dilihat bahwa interaksi seperti model 1 memberikan energi interaksi tertinggi dibandingkan dengan

model yang lain yaitu -7,63 kkal/mol. Hal ini dapat dipahami bahwa interaksi non-kovalen tersebut terjadi antara atom hidrogen pada gugus karboksilat dari asam metakrilat dengan atom sulfur pada gugus -O-P(S)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub> dari sisi aktif diazinon yang posisinya lebih terbuka dan memiliki muatan atom yang lebih negatif daripada atom yang lainnya. Jika dilihat kembali pada struktur diazinon, interaksi yang terjadi pada sisi aktif diazinon dari 2 atom nitrogen pada cincin aromatis (model (3) dan (4)) dan 1 atom oksigen pada gugus -O-P(S)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub> (model (2)) akan lebih sulit dibandingkan interaksi dengan model (1) dikarenakan rintangan sterik yang cukup besar dan resonansi elektron pada model (2), (3), dan (4). Interaksi dengan model (2), (3), dan (4), asam metakrilat akan mendapat tolakan yang besar dari gugus isopropil, metil, dan C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O. Selain itu pada Gambar 6 dapat dilihat muatan atom untuk S, O, dan 2 atom N berturut-turut adalah -1,16, -0,60, -0,26, dan -0,18 C. Dari data ini dapat diamati bahwa muatan atom sulfur lebih besar daripada atom lain, hal ini dikarenakan atom O dan 2 atom N terikat dan berada pada cincin aromatis sehingga dimungkinkan terjadinya resonansi elektron akibatnya elektron valensi atom O dan 2 atom N lebih mobil dibandingkan dengan atom S yang terikat pada atom P yang kurang elektonegatif (muatan atom +2,52 C) yang

menyebabkan elektron valensi atom S lebih terpusat.

Berdasarkan tujuan untuk peningkatan selektivitas MIP terhadap molekul target yakni diazinon maka rasio 1:1 kurang dapat mencapai tujuan tersebut. Untuk pencetakan molekul yang melibatkan interaksi non kovalen, kompleks yang dibentuk dengan jumlah situs pengikat yang rendah berarti akan memiliki selektivitas yang rendah pula terhadap molekul target (Anderson and Nicholls, 1997) selain itu pada rasio 1:1, jumlah situs aktif akan lebih banyak daripada interaksi pengikatan templat-monomer sehingga tempat untuk molekul templat akan diisi oleh *crosslinker*. Pada kasus ini, pembentukan kaviti yang mirip dengan molekul templat akan dimungkinkan, akan tetapi pada kaviti tersebut tidak ada situs spesifik untuk mengikat sisi aktif yang lain pada diazinon sehingga MIP akan memiliki kemampuan mengikat yang rendah dan selektivitas MIP yang tinggi terhadap diazinon tidak akan tercapai (Tahir *et al.*, 2012<sup>b</sup>).

Kombinasi kompleks yang terbentuk antara diazinon dan asam metakrilat untuk rasio yang lebih tinggi selanjutnya dikembangkan berdasarkan kemungkinan posisi yang sudah dilakukan. Kombinasi untuk rasio 1:2 yang selanjutnya dipelajari adalah (1)-(2), (1)-(3), (1)-(4), (2)-(3), (2)-(4), dan (3)-(4). Untuk rasio 1:3 adalah kompleks (1)-(2)-(3), (1)-(2)-(4), (1)-(3)-(4),

dan (2)-(3)-(4). Untuk rasio 1:4, 1:5, dan 1:6 hanya ada 1 kemungkinan interaksi kompleks yaitu (1)-(2)-(3)-(4), (1)-(2)-(3)-(4)-(5), dan (1)-(2)-(3)-(4)-(5)-(6).

### Analisis rasio optimum

Analisis rasio optimum diazinon-asam metakrilat dilakukan dengan mengkaji energi interaksi pada setiap kompleks yang terbentuk untuk tiap rasio. Energi interaksi memberikan informasi mengenai kestabilan kompleks, semakin tinggi nilai energi interaksi maka kompleks yang terbentuk juga semakin stabil. Akan tetapi, fakta menunjukkan bahwa tidak berarti kompleks dengan energi interaksi yang tertinggi merupakan struktur yang diinginkan. Hal ini karena energi kompleks yang terlalu tinggi akan memberikan pengikatan molekul templat yang sangat kuat sehingga akan menyulitkan dalam proses pelepasan molekul templat dari MIP. Demikian pula dalam aplikasi untuk sensor QCM, misalkan lapisan tipis MIP di QCM sudah mengikat diazinon maka pelepasan kembali untuk proses regenerasi akan menjadi lebih sulit. Oleh karena itu, yang diinginkan adalah rasio optimum templat-monomer yang akan menghasilkan MIP yang efektif dan selektif.

Pada Tabel 1, ditampilkan data energi ikat asam metakrilat, energi ikat diazinon, energi ikat kompleks diazinon-asam metakrilat, energi interaksi templat-monomer ( $\Delta E$ ), dan energi interaksi templat-

monomer termodifikasi ( $\Delta(\Delta E)$ ). Dari data tersebut terlihat bahwa setiap variasi rasio templat-monomer yang masing-masing diinteraksikan pada posisi yang berbeda-beda pada diazinon akan memberikan nilai energi interaksi yang berbeda-beda pula dimana pada setiap kompleks yang dimodelkan terdapat energi interaksi maksimum pada setiap rasio kompleks. Untuk rasio diazinon/asam metakrilat sebesar 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, dan 1:6, secara berturut-turut memiliki energi interaksi optimum yang terdapat pada kompleks (1) dengan nilai  $\Delta E = -7,63$  kkal/mol, pada kompleks (2)-(3) dengan nilai  $\Delta E = -12,31$  kkal/mol, pada kompleks (1)-(2)-(3) dengan nilai  $\Delta E = -19,25$  kkal/mol, pada kompleks (1)-(2)-(3) dengan nilai  $\Delta E = -19,25$  kkal/mol, pada kompleks (1)-(2)-(3)-(4) dengan nilai  $\Delta E = -22,45$  kkal/mol, pada kompleks (1)-(2)-(3)-(4)-(5) dengan nilai  $\Delta E = -24,13$  kkal/mol, dan pada kompleks (1)-(2)-(3)-(4)-(5)-(6) dengan nilai  $\Delta E = -27,95$  kkal/mol.

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa dengan peningkatan rasio diazinon/asam metakrilat maka energi interaksi optimum juga cenderung semakin meningkat. Hal ini dapat dipahami bahwa dengan peningkatan rasio monomer-templat berarti jumlah molekul yang terlibat dalam interaksi juga meningkat, sehingga akan diperlukan energi yang lebih banyak untuk mengikat inti atom. Dengan alasan itu maka dapat dikatakan

bahwa penggunaan parameter energi interaksi secara langsung tidak dapat digunakan untuk menemukan rasio optimum diazinon/asam metakrilat. Untuk mengatasi hal ini, selanjutnya digunakan parameter energi interaksi kompleks termodifikasi ( $\Delta(\Delta E)$ ) atau energi interaksi per molekul asam metakrilat dalam setiap rasio kompleks yang dimodelkan. Dari data ini, akan didapat tren data yang berbeda dengan  $\Delta E$  dimana peningkatan rasio templat-monomer maka nilai  $\Delta(\Delta E)$  akan semakin berkurang yang menandakan bahwa ikatan non kovalen efektif per monomer yang diinteraksikan akan semakin lemah dibandingkan dengan interaksi kompleks yang hanya dengan 1 monomer fungsional. Hal ini dapat dipahami bahwa semakin banyak asam metakrilat yang diinteraksikan maka energi sumbangan dari diazinon untuk membentuk interaksi kompleks akan dibagikan untuk setiap asam metakrilat yang diinteraksikan sehingga secara umum energi interaksi per molekul asam metakrilat pasti akan berkurang. Akan tetapi, jika interaksi kompleks yang terjadi dengan rasio diazinon/asam metakrilat yang optimum, penurunan nilai  $\Delta(\Delta E)$  tidak akan terlalu tajam atau bahkan pada kasus tertentu nilai  $\Delta(\Delta E)$  untuk rasio kompleks optimum bisa lebih tinggi dari kompleks lainnya untuk rasio di atas 1:1 seperti pada data hasil penelitian yang dilakukan oleh Tahir *et. al.* (2012<sup>a</sup>) ketika



melakukan evaluasi interaksi antara quercetin dan asam metakrilat.

Pada penelitian ini, tren garis nilai  $\Delta(\Delta E)$  dapat dilihat pada Gambar 7. Dari grafik ini dapat dilihat bahwa trend garis nilai  $\Delta(\Delta E)$  semakin menurun dengan bertambahnya rasio templat-monomer kecuali penyimpangan pada rasio kompleks 1:3 yang menunjukkan rasio tersebut merupakan rasio optimum pada kompleks diazinon-asam metakrilat yang terbentuk dengan tipe kompleks (1)-(2)-(3) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8. Berdasarkan uraian tersebut maka dalam studi ini dapat dipilih rasio 1:3 sebagai rasio optimum diazinon-asam metakrilat. Rasio inilah yang direkomendasikan untuk sebagai rasio mol pada sintesis MIP yang diduga dapat memberikan MIP dengan selektivitas dan afinitas terbaik guna meningkatkan unjuk kerja sensor QCM terhadap molekul diazinon.

## KESIMPULAN

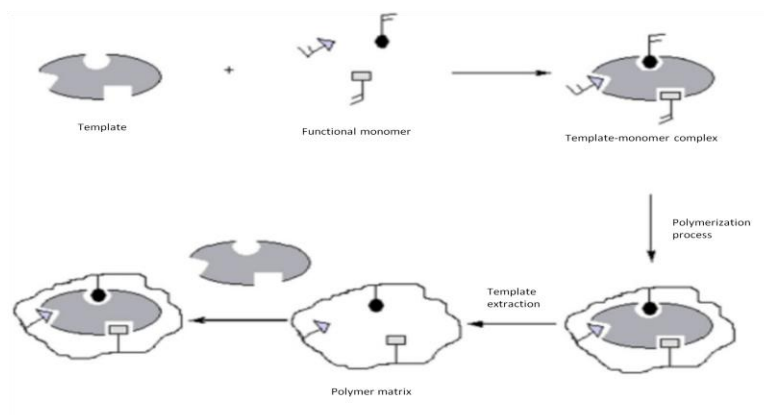
Desain rasional polimer tercetak molekul untuk menemukan rasio optimum templat-monomer dapat dilakukan dengan mengkaji energi interaksi pada kompleks yang dimodelkan dengan menggunakan *computer aided design* atau desain berbantuan komputer tanpa harus dilakukan analisis dan optimasi secara eksperimen laboratorium. Dengan menerapkan perhitungan mekanika kuantum semiempirik

AM1 dapat diketahui rasio optimum diazinon-asam metakrilat adalah 1:3 dengan tipe kompleks (1)-(2)-(3). Dalam aplikasi untuk sintesis polimer tercetak diazinon untuk lapis tipis sensor QCM, maka rasio 1:3 direkomendasikan untuk disintesis laboratorium guna mendapatkan MIP dengan selektivitas dan afinitas yang tinggi terhadap pengenalan molekul diazinon sehingga akan meningkatkan unjuk kerja dari sensor QCM.

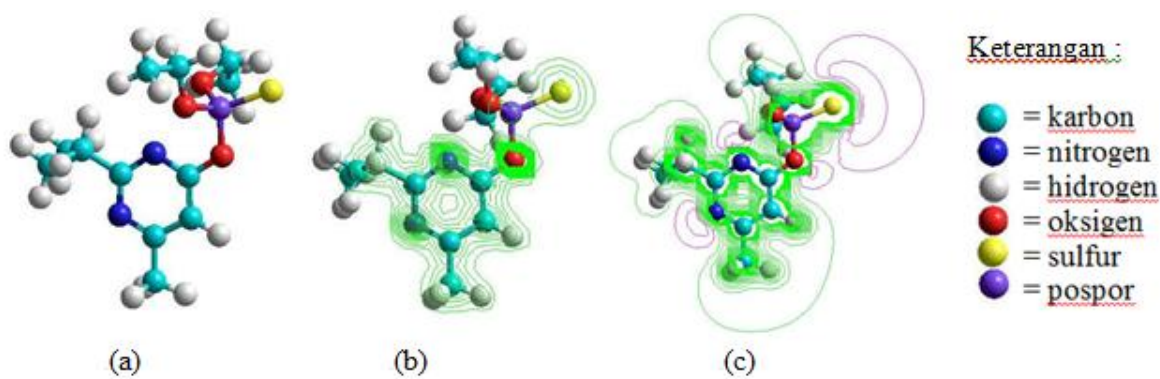
## DAFTAR PUSTAKA

- Alberto, B., Saánchez, C., & Tadeo, J.L., 2003, Determination of Organophosphorus Pesticides in Fruit Juices by Matrix Solid-Phase Dispersion and Gas Chromatography, *J. Agric. & Food Chem.*, 51, 24, 15-21.
- Anderson, H.S., & Nicholls, I.A., 1997, Spectroscopic Evaluation of Molecular Imprinting Polymerization Systems, *Bioorg. Chem.*, 25, 203-211.
- Bempah, C.K., Asomaning, J., & Boateng, J., 2012, Market Basket Survey for Some Pesticides Residues in Fruits and Vegetables from Ghana, *J. Microbiol., Biotech. & Sci.*, 2, 3, 850-871.
- Dickert, F.L., & Lieberzeit, P.A., 2007, Imprinted Polymers in Chemical Recognition Formass-Sensitive Devices, *Chem. Sensor & Biosensors*, 5, 173-210.
- Farrington, K., & Regan, F., 2007, Investigation of The Nature of MIP Recognition: The Development and Characterisation of A MIP for Ibuprofen, *Biosensors & Bioelectronics*, 22, 1138–1146.

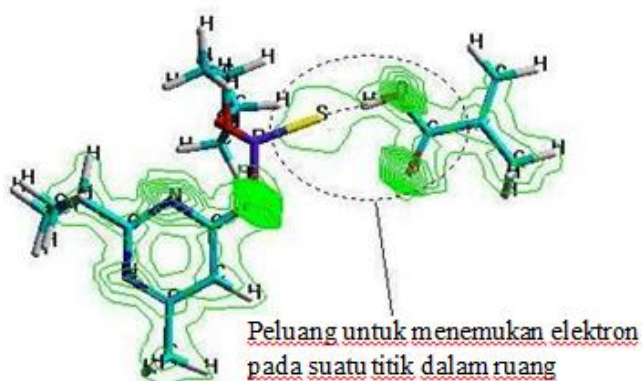
- Hajnal, Z., Keserü, G.M., & Simon, K., 1999, A Semiempirical Approach to Hydrogen Bonding Networks: Application of The Cyclic Cluster Model to Organic Crystals, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 463, 169-174.
- Harris, C.D., Holder, A.J., Eick, J.D., & Chappelow, C.C., 2000, AM1 Semiempirical Computational Analysis of The Homopolymerization of Spiroorthocarbonate, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 507, 265-275.
- Jin, Y., & Kyung, H.R., 2005, Adsorption Isotherm of Ibuprofen on Molecular Imprinted Polymer, *Korean J. Chem. Eng.*, 22, 2, 264-267.
- Khan, M.S., Wate, P.S., & Krupadam, R.J., 2012, Combinatorial Screening of Polymer Precursors for Preparation of Benzo[ $\alpha$ ] Pyrene Imprinted Polymer: An Ab Initio Computational Approach, *J. Mol Model*, 18, 1969–1981.
- Marx, K.A., 2007, The Quartz Crystal Microbalance and The Electrochemical QCM: Applications to Studies of Thin Polymer Films, Electron Transfer Systems, Biological Macromolecules, Biosensors, and Cells, *Chem. Sensor & Biosensors*, 5, 371-424.
- Manal, M.M., Nevein, A.S., & Mahmoud, A.R., 2008, Field and Experimental Acute Toxicity Study of Diazinon and Its Breakdown Products, *Egypt J. Comp. Path. & Clinic. Path.* 21, 4, 209-221.
- Sadlo, S., Szpyrka, E., Jazwa, A., & Zawislak, A., 2007, Pesticide Residues in Fruit and Vegetables from Southeastern Poland, *J. Environ. Stud.* 16, 2, 313-319
- Spivak, D.A., 2005, Optimization, Evaluation, and Characterization of Molecularly Imprinted Polymers, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 57, 1779-1794.
- Tahir, I., Ahmad, M.N., Islam, A.K.M.S., & Arbain, D., 2012<sup>a</sup>, *Molecular Modeling and Experimental Study on The Interaction Between Quercetin and Methacrylic Acid*, The 2nd International Malaysia-Ireland Joint Symposium on Engineering, Science and Business (IMiEJS 2012).
- Tahir, I., Ahmad, M.N., & Arbain, D., 2012<sup>b</sup>, Penggunaan Metode Semiempirik PM3 Untuk Evaluasi Interaksi Allopurinol-Asam Metakrilat Untuk Sintesis Polimer Tercetak Molekul, *Chem. Prog.* 5, 1, 11-18.
- Talaber, E., Paksi, Z., & Palinko, I., 2003, Intermolecular Hydrogen Bonding Interactions Between  $\alpha$ -Phenyl Furylcinnamic Acid Stereoisomers Studied by Semiempirical Quantum Chemical Method, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 620, 37-41.
- Vasapollo, G., Sole, R.D., Mergola, L., Lazzoi, M.R., Scardino, A., Scorrano, S., & Mele, G., 2011, Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective, *Int. J. Mol. Sci.*, 12, 5908-5945.
- Yan, H., & Row, K. H., 2006, Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer, *Int. J. Mol. Sci.*, 7, 155-178.
- Yao, J., Li, X. & Qin, W., 2008, Computational Design and Synthesis of Molecularly Imprinted Polymers With High Selectivity for Removal of Aniline from Contaminated Water, *Anal. Chem. Acta*, 610, 282-288.



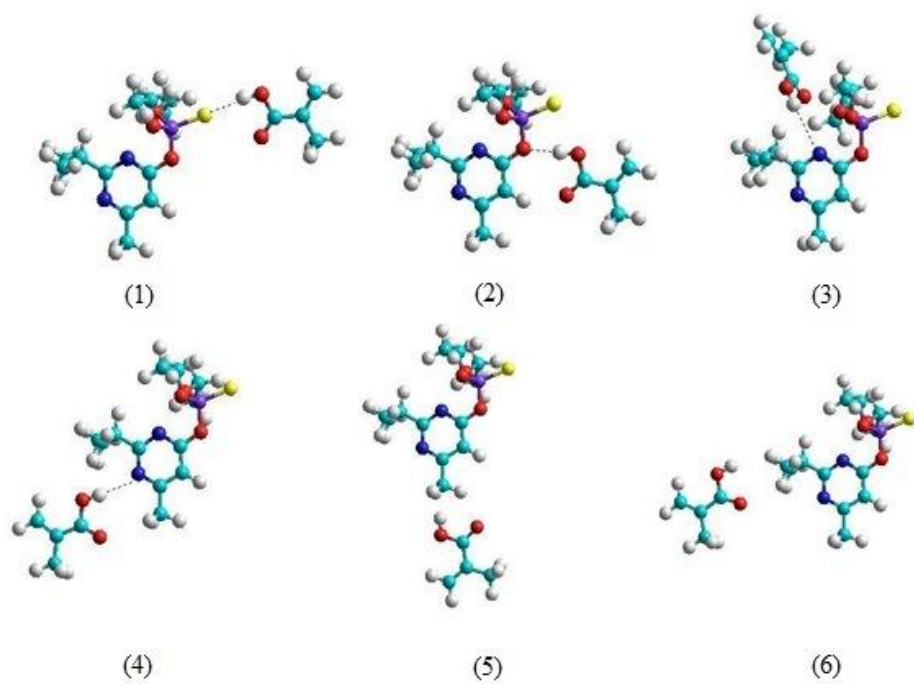
**Gambar 1.** Skema umum proses pencetakan molekuler (Vasapollo *et al*, 2011)



**Gambar 2.** Struktur diazinon (a) hasil optimasi, (b) rapat muatan total, (c) potensial elektrostatik

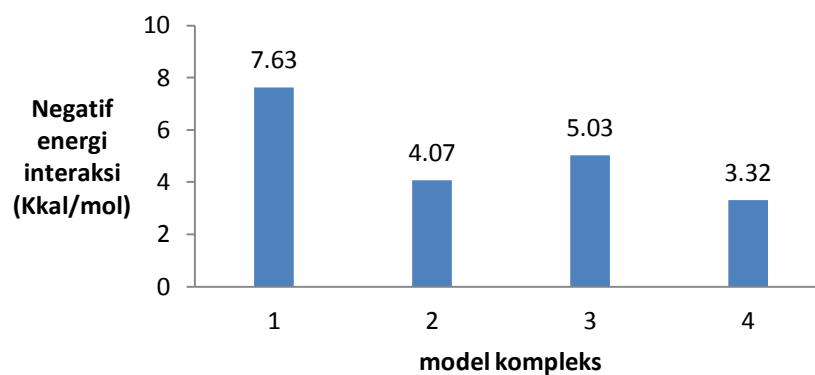


**Gambar 3.** Ilustrasi visual rapat muatan total pada interaksi diazinon dan asam metakrilat

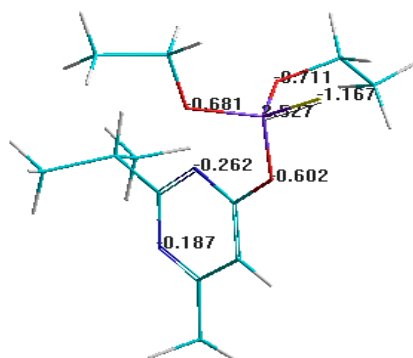


Gambar

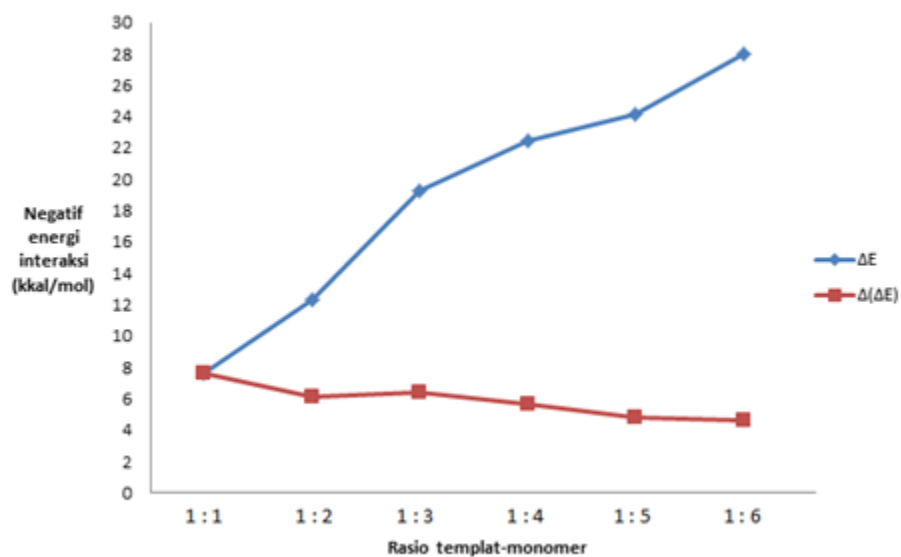
, berbeda.



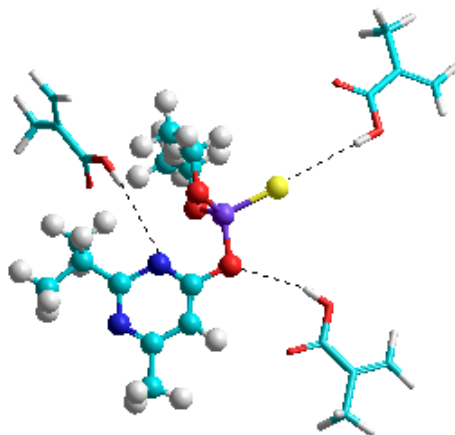
Gambar 5. Diagram energi interaksi dengan rasio diazinon / asam metakrilat 1:1



Gambar 6. Muatan atom atom-atom pada sisi aktif diazinon



**Gambar 7.** Grafik  $\Delta E$  dan  $\Delta(\Delta E)$  untuk kompleks diazinon-asam metakrilat pada variasi rasio



**Gambar 8.** Visualisasi interaksi diazinon-asam metakrilat dengan rasio 1:3. Garis putus menunjukkan ikatan hidrogen.

**Tabel 1.** Data energi ikat asam metakrilat, energi ikat diazinon, energi ikat kompleks diazinon-asam metakrilat, energi interaksi templat-monomer ( $\Delta E$ ), dan energi interaksi templat-monomer termodifikasi ( $\Delta(\Delta E)$ )

Ratio	Kompleks	Energi kompleks	Energi diazinon	$\Sigma$ Energi asam metakrilat	$\Delta E$
1 : 1	(1)	-5037,31	-3830,99	-1198,69	-7,63*
	(2)	-5033,75			-4,07
	(3)	-5034,71			-5,03
	(4)	-5033,00			-3,32
1 : 2	(1)-(2)	-6238,85		-2397,38	-10,48
	(1)-(3)	-6235,05			-6,68
	(1)-(4)	-6239,34			-10,97
	(2)-(3)	-6240,68			-12,31*
	(2)-(4)	-6235,56			-7,19
	(3)-(4)	-6236,67			-8,3
1 : 3	(1)-(2)-(3)	-7446,31		-3596,07	-19,25*
	(1)-(2)-(4)	-7443,61			-16,55
	(1)-(3)-(4)	-7442,53			-15,47
	(2)-(3)-(4)	-7442,60	-15,54		
1 : 4	(1)-(2)-(3)-(4)	-8648,20	-4794,76	-22,45*	
1 : 5	(1)-(2)-(3)-(4)-(5)	-9848,57	-5993,45	-24,13*	
1 : 6	(1)-(2)-(3)-(4)-(5)-(6)	-1105,08	-7192,14	-27,95*	

Keterangan : tanda \* menunjukkan energi interaksi tertinggi untuk setiap rasio