

Penggunaan Metode Semiempirik AM1 Untuk Pemilihan Monomer Fungsional Efektif Pada Prasintesis Polimer Tercetak Diazinon

Andrian Saputra¹, Karna Wijaya², Mohd Noor Ahmad³, Iqmal Tahir^{2*)}

¹ Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Lampung, Jl. Prof. Dr. Sumantri Brojonegoro no. 1 Bandar Lampung, 35145, Lampung
Telp. : (0721) 701609, (0721) 702673

² Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta 55281
Telp/Fax : 0274-545188;

³ School of Material Engineering, University Malaysia Perlis, 02600 Jejawi Arau, Perlis, Malaysia
*) Email : iqmal@ugm.ac.id

Abstrak

Pemilihan monomer fungsional yang efektif untuk sintesis *Molecular Imprinted Polymer* (MIP) untuk diazinon telah dilakukan dengan pendekatan kimia komputasi dengan menerapkan metode semiempirik AM1 (Austin Model 1). Proses seleksi menggunakan parameter momen dipol, energi interaksi, dan ikatan hidrogen yang terbentuk. Energi interaksi yang optimum menunjukkan kompleks yang terbentuk stabil dan mengindikasikan MIP akan dapat terbentuk baik. Semua perhitungan pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan software Hyperchem 7.5. Hasil penelitian menunjukkan monomer fungsional efektif untuk prasintesis polimer tercetak diazinon yaitu akrilamida, asam akrilat, asam metakrilat, hidroksi etil metakrilat, asam urokanat, asam itakanat, dan asam urokanat etil ester. Hasil ini secara teoritik dapat memberikan informasi mengenai monomer fungsional efektif yang dapat digunakan sebagai pertimbangan sintesis MIP untuk diazinon dengan selektivitas relatif baik.

Kata kunci: monomer fungsional, semiempirik AM1, energi interaksi, diazinon, MIP

Abstract

Selection of the effective functional monomer for MIP synthesis of diazinon has been done using computational chemistry approach applying AM1 (Austin Model 1) semiempirical method. Selection processes have been done based on dipole moment, interaction energy, and hydrogen bonding parameters. An optimum interaction energy shows stability complex and it indicates a good MIP produced by diazinon and the monomers. All calculations on this paper is run using Hyperchem 7.5 software. The result showed that the effective functional monomers for presynthesis of diazinon imprinted polymer are acrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, hydroxyethyl methacrylate, urocanic acid, itaconic acid, and urocanic acid ethyl ester. Theoretically this result is expected as an early information to synthesis MIP of diazinon with good selectivity.

Keywords: functional monomer, AM1 semiempirical, interaction energy, diazinon, MIP

1. PENDAHULUAN

Dalam dunia pertanian, pestisida memainkan peranan penting dalam peningkatan kualitas dan kuantitas produksi pertanian. Pestisida meluas penggunaannya dimaksudkan untuk memberantas hama dan gulma yang mengganggu produksi pertanian. Namun penggunaan pestisida juga dapat

menimbulkan dampak negatif bagi kesehatan seperti kanker, cacat, kemandulan dan gangguan pada hepar. Salah satu jenis pestisida yang paling banyak digunakan adalah diazinon. Diazinon merupakan salah satu pestisida dengan jenis insektisida golongan organopospat yang dilarang penggunaannya karena diketahui pestisida ini bersifat toksik pada manusia, unggas dan mamalia (Yoo *et al.*

2007). Akan tetapi pelarangan penggunaan pestisida diazinon tidak menjamin pestisida tersebut tidak digunakan lagi. Hal ini terbukti dari hasil penelitian oleh Lehotay (2000), Alberto *et al.* (2003), Sadlo *et al.* (2006), Dasika *et al.* (2012), dan Bempah *et al.* (2012) yang masing-masing dilakukan di negara yang berbeda menemukan residu diazinon pada buah dan sayuran. Analisis diazinon dapat dilakukan dengan menggunakan teknik kromatografi seperti HPLC atau TLC (Alberto *et al.* 2003). Tuntutan akan metode analisis yang cepat, akurat, dan jika mungkin bersifat *mobile* mengarah pada metode analisis senyawa kimia berdasarkan sensor. Sensor yang selektif terhadap diazinon tentunya dapat menjadi jawaban untuk analisis jenis pestisida ini. Dengan demikian untuk mencegah secara dini keracunan makanan akibat kandungan diazinon maka diperlukan suatu teknik analisis yang mampu mendeteksi keberadaan pestisida toksik ini.

Secara umum skema sensor kimia terdiri dari suatu layer yang sensitif secara kimia, *transducer*, serta unit evaluasi data dan pemroses sinyal yang memberikan output hasil sensor kimia. Parameter fisika yang beragam untuk aplikasi sensor kimia menyebabkan perbedaan tipe *transducer* yang digunakan. *Transducer* yang menggunakan dasar pengenalan perubahan massa mulai banyak digunakan dalam beragam sensor kimia. Hal ini disebabkan karena dapat diterapkan kepada semua jenis analit karena semua analit pasti memiliki massa, dapat mendeteksi analit sampai skala pengukuran yang sangat rendah, dan memiliki sensitivitas tinggi (Dickert dan Lieberzeit, 2006)

Alat sensor jenis tersebut dapat berupa *Quartz Crystal Microbalance* (QCM) yang bekerja berdasarkan perbedaan frekuensi akibat penyerapan massa analit pada kristal kuarsa. Selektivitas sensor dapat ditingkatkan dengan penggunaan lapis tipis sebagai filter menggunakan bahan yang dikenal sebagai polimer tercetak molekul atau *molecular imprinted polymer* (MIP) (Liu *et al.* 2007). MIP merupakan suatu polimer yang berfungsi sebagai cetakan dengan cara membentuk situs pengikatan komplementer dengan template (Sellergen and Allender, 2005).

Sintesis MIP dilakukan berdasarkan prinsip polimerisasi yang melibatkan monomer fungsional, *crosslinker*, inisiator, dan pelarut (Kirsch *et al.* 2000). Prosedur sintesis MIP dilakukan dengan mencampurkan molekul target pada bahan polimer yang pada akhir proses templat akan dilepaskan kembali sehingga menghasilkan polimer dengan kaviti yang secara bentuk, ukuran, dan susunan kimia mirip dengan molekul templat (Yan and Row, 2006). Sebelum melakukan sintesis MIP di laboratorium, optimasi komposisi tertentu dan kondisi proses sintesis dapat diketahui melalui beberapa metode seperti metode kombinatorial (Batra *et al.* 2003), langkah *trial and error*, dan desain berbantuan komputer atau *computer aided design* (CAD). Pendekatan CAD telah sukses diaplikasikan untuk menseleksi monomer fungsional, desain rasio monomer-templat, dan prediksi pelarut yang efektif untuk sintesis polimer tercetak molekul. Metode ini sangat bermanfaat karena dibandingkan dengan metode *trial and error* dan metode kombinatorial, penggunaan pendekatan komputasi memiliki beberapa keuntungan seperti harga yang murah, waktu pengerjaan yang singkat, aman untuk tubuh manusia (beberapa pelarut bersifat karsinogenik), dan tidak ada buangan bahan kimia (Riahi *et al.* 2009; Pardeshi *et al.* 2012).

Interaksi antara monomer fungsional dengan templat pada MIP terjadi melalui interaksi non-kovalen melalui ikatan hidrogen, elektrostatik, dan hidrofobik (Spivak, 2005). Dasar teoritik yang melandasi interaksi antara monomer fungsional dan templat adalah terbentuknya kompleks yang stabil yang memiliki energi ikat paling optimum (Karim *et al.* 2010). Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Hajnal *et al.* (1999), Harris *et al.* (2000), dan Talaber *et al.* (2003), melaporkan penggunaan perhitungan mekanika kuantum dengan metode semiempirik AM1 (Austin Model 1) telah berhasil untuk mengevaluasi interaksi non-kovalen pada kasus kristal organik, homo polimerisasi spiroortokarbonat dan interaksi ikatan hidrogen antarmolekul pada stereoisomer asam α -fenil furilsinamat. Dengan demikian, dengan menggunakan metode yang sama diharapkan dapat digunakan untuk mempelajari interaksi non-kovalen antara monomer fungsional dan templat pada MIP.

Pada makalah ini dilaporkan hasil kajian kimia komputasi dengan metode semiempirik AM1 untuk seleksi monomer fungsional yang efektif untuk sintesis polimer tercetak diazinon guna meningkatkan selektivitas dan afinitas sensor QCM.

2. METODE PENELITIAN

Material

Molekul yang dimodelkan adalah diazinon dan dua puluh monomer fungsional yang digunakan oleh Karim *et al.* (2007). Data struktur monomer fungsional disajikan pada Tabel 1.

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

Penelitian ini dimulai dengan melakukan pemodelan molekul pestisida diazinon dan dua puluh monomer fungsional yang masing-masing dibuat dalam bentuk stuktur 2D dan 3D. Selanjutnya pada model molekul yang sudah terbentuk dilakukan optimasi geometri menggunakan algoritma Polak Ribiere dengan gradien Root Mean Square (RMS) ditentukan 0,001 kkal/(Å.mol). Perhitungan energi dan struktur elektronik molekul dilakukan dengan menggunakan pendekatan mekanika kuantum semiempirik Austin Model 1 (AM1) dengan metode Self Consisten Field (SCF) pada tingkat Restricted Hartree-Fock (RHF). Perhitungan dinyatakan selesai sampai kriteria konvergensi tercapai.











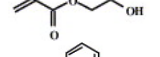




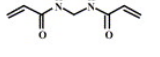
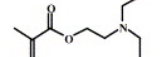
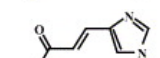


Untuk mengevaluasi monomer fungsional yang akan memberikan pengikatan yang baik dengan molekul diazinon digunakan paramater momen dipol dan energi ikat (binding energy). Dengan mengacu pada referensi dari Farrington and Regan (2007), Energi interaksi

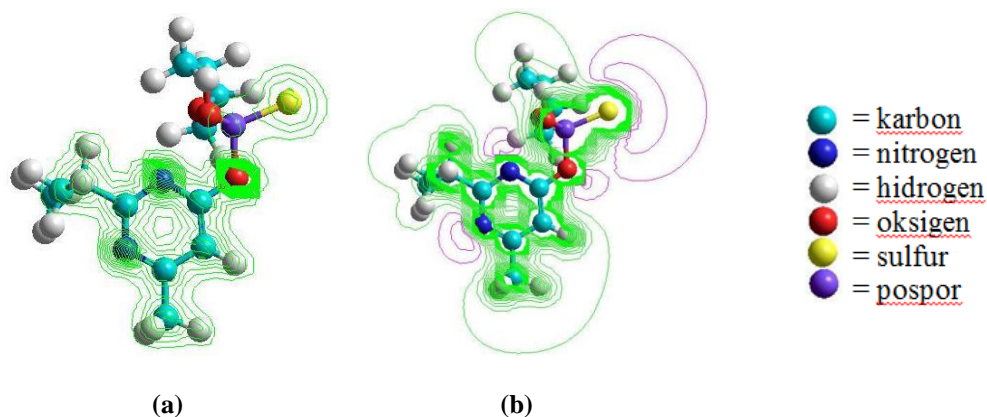
monomer fungsional-templat dihitung dengan menggunakan persamaan :

$$\Delta E = E_{\text{kompleks}} - E_{\text{diazinon}} - (n)E_{\text{monomer fungsional}} \quad (1)$$

Dari nilai energi interaksi dan momen dipol dilakukan analisis untuk mendapatkan monomer fungsional yang sesuai.

Tabel 1. Struktur monomer fungsional yang digunakan dalam pemodelan (Karim *et al.*, 2007)

No	Nama	Struktur
1	2-vinilpiridin	
2	4-vinilpiridin	
3	akrolein	
4	akrilamida	
5	Asam akrilat	
6	Asam akrilamido-2-metil-1-propanasulfonat	
7	Akrlonitril	
8	Alilamin	
9	Asam metakrilat	
10	Etilen glikol dimetakrilat	
11	Hidroksi etil metakrilat	
12	m-divinil benzena	
13	p-divinil benzena	
14	Stirena	
15	Asam urokanat	
16	N,N'-metilen bis akrilamida	
17	N,N-dietil amino etil metakrilat	
18	Asam urokanat etil ester	
19	Asam itakonat	
20	Vinil imidazola	



Gambar 1. Struktur diazinon 3D hasil optimasi (a) rapat muatan total, (b) potensial elektrostatik

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada studi ini telah dilakukan analisis interaksi setiap monomer fungsional pada templat diazinon dengan perhitungan nilai energi ikat dan telaah mengenai ikatan non-kovalen khususnya ikatan hidrogen pada kompleks yang terbentuk. Untuk menginteraksikan pada posisi yang sesuai, terlebih dahulu disajikan data elektronik molekul diazinon yang diwakili oleh peta kontur rapat muatan total dan potensial elektrostatik (Gambar 1). Struktur diazinon meliputi cincin aromatik dengan dua atom nitrogen dan gugus substituen pada cincin tersebut yaitu gugus metil dan isopropil yang merupakan gugus pendorong elektron dan gugus $-O-P(S)(C_2H_5O)_2$ yang merupakan pusat elektronegatif pada sistem tersebut dan bertindak sebagai gugus penarik elektron.

Pada Gambar 1(a) terlihat peta kontur rapat muatan elektronik diazinon. Gambaran ini memberikan informasi mengenai sebaran muatan elektron pada molekul tersebut, teramati bahwa sebaran elektron berada pada daerah cincin aromatis dengan kerapatan terbesar berada pada atom 2 atom N cincin dan atom O dan S pada gugus $-O-P(S)(C_2H_5O)_2$ yang ditunjukkan dengan garis kontur hijau yang paling rapat. Hal ini mengindikasikan bahwa monomer fungsional akan berinteraksi kuat pada daerah ini. Peta kontur potensial elektrostatik ditunjukkan pada Gambar 1(b). Seperti halnya dengan rapat muatan total, gambar ini juga memberikan informasi mengenai sisi aktif pada molekul diazinon yang ditunjukkan dengan garis merah pada kontur. Dari peta kontur potensial elektrostatik

selanjutnya dapat digunakan untuk memprediksi daerah mana yang akan dimodelkan interaksi dalam membentuk kompleks antara monomer fungsional dengan templat. Sisi aktif pada molekul inilah yang kemudian digunakan sebagai daerah utama untuk interaksi antara diazinon dan monomer fungsional yang dipelajari pada penelitian ini.

Secara umum interaksi pada MIP terdiri dari interaksi kovalen dan non-kovalen. Akan tetapi, interaksi non-kovalen digunakan secara lebih luas daripada interaksi kovalen ini dikarenakan pada MIP-non kovalen tidak membutuhkan langkah sintetik pada pembentukan kompleks monomer fungsional-templat dan lebih mudah dalam hal pelepasan templat pada langkah pembilasan (Riahi *et al.* 2009). Hal yang menjadi pertimbangan utama dalam sintesis MIP adalah terbentuknya kompleks yang stabil yang didedikasikan dengan energi interaksi monomer fungsional-diazinon yang tinggi. Tabel 2 menyajikan data momen dipol dan energi interaksi serta ditampilkan pula diagram energi interaksi kompleks yang terbentuk dengan rasio perbandingan monomer fungsional-templat 1:1.

Dari Tabel 2, dapat dilihat nilai momen dipol dua puluh monomer fungsional. Momen dipol merupakan ukuran polaritas molekul yang didapat dari hasil kali antara muatan atom dengan jarak antar atom yang berikatan. Semakin besar perbedaan keelektronegatifan antar atom yang berikatan, maka nilai momen dipol akan semakin besar. Nilai momen dipol diazinon adalah 6,596, nilai momen dipol yang besar ini mengindikasikan bahwa molekul diazinon merupakan molekul polar yang

Tabel 2. Nilai momen dipol monomer fungsional dan energi interaksi (ΔE) kompleks

No	Monomer fungsional	μ (debye)	Energi (kkal/mol)		ΔE (kkal/mol)	
			Diazinon	Monomer fungsional Kompleks		
1	2-vinilpiridin	1,86		-1623,05	-5459,84	-5,80
2	4-vinilpiridin	2,25		-1625,43	-5459,61	-3,19
3	akrolein	3,06		-797,25	-4634,39	-6,15
4	akrilamida	3,91		-970,40	-4809,58	-8,19
5	asam akrilat	2,46		-916,60	-4754,94	-7,35
6	asam akrilamido-2-metil-1-propanasulfonat	3,78		-2434,62	-6276,70	-11,09
7	akrilonitril	3,01		-737,10	-4583,54	-15,45
8	alilamin	1,42		-979,07	-4813,10	-3,04
9	asam metakrilat	2,21		-1198,69	-5037,31	-7,63
10	etilen glikol dimetakrilat	0,06	-3830,99	-2821,50	-6656,12	-3,63
11	hidroksi etil metakrilat	3,16		-1569,84	-5409,30	-8,47
12	m-divinil benzena	0,01		-2174,66	-6015,39	-9,75
13	p-divinil benzena	0,00		-2174,89	-6010,12	-4,24
14	stirena	0,01		-1745,42	-5579,89	-3,48
15	asam urokanat	6,75		-1710,17	-5548,85	-7,69
16	N,N'-metilen bis akrilamida	6,14		-2087,89	-5937,97	-19,09
17	N,N'-dietil amino etil metakrilat	2,81		-3011,28	-6845,55	-3,28
18	asam urokanat etil ester	4,63		-2259,88	-6101,00	-10,13
19	asam itakonat	3,02		-1575,85	-5416,95	-10,11
20	vinil imidazola	3,31		-1316,24	-5149,11	-1,88

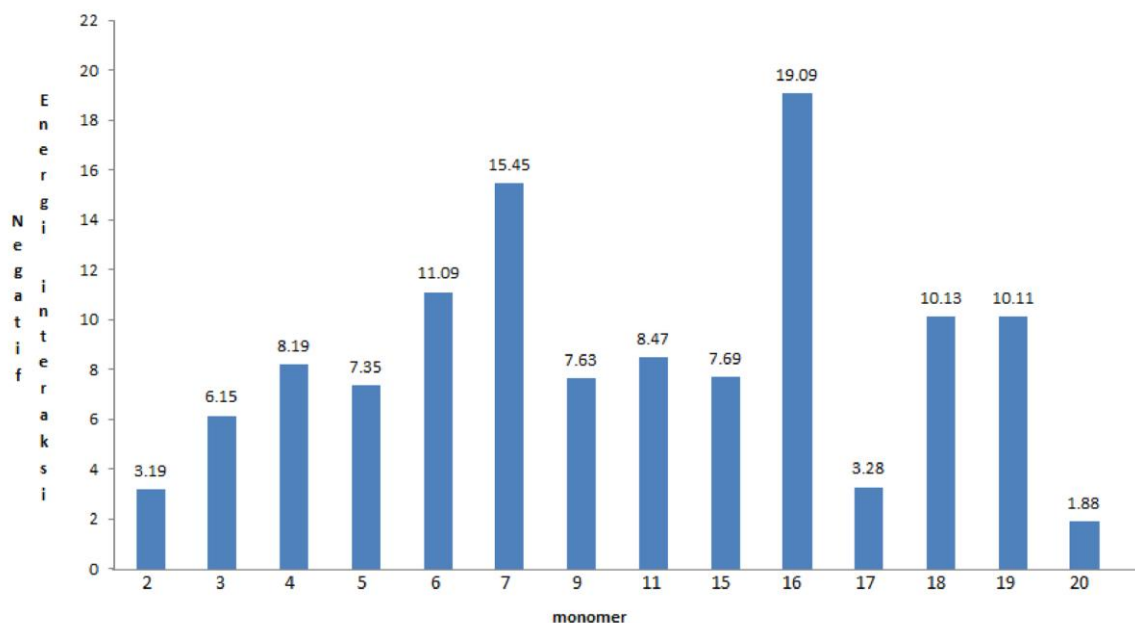
berinteraksi dengan baik dengan molekul yang juga polar. Berdasarkan data ini maka dipilih monomer fungsional yang mampu berinteraksi polar dengan diazinon dengan kriteria nilai momen dipol lebih besar dari 2. Metode seleksi ini juga digunakan) dalam mendesain MIP untuk ekstraksi sinisetin (Tahir *et al.* 2010), quercetin (Tahir *et al.* 2012a) dan allopurinol (Tahir *et al.* 2012b).

Berdasarkan pertimbangan kesesuaian ukuran polaritas menggunakan nilai momen dipol terhitung ini maka digunakan sebagai seleksi pertama dari dua puluh monomer fungsional yang diteliti. Dari harga yang tertera pada tabel 2 selanjutnya terpilih 14 monomer fungsional yang memenuhi kriteria yaitu no (2) 4-vinilpiridin, no (3) akrolein, no (4) akrilamida, no (5) asam akrilat, no (6) asam akrilamido-2-metil-1-propanasulfonat, no (7) akrilonitril, no (9) asam metakrilat, no (11) hidroksi etil metakrilat, no (15) asam urokanat,

no (16) N,N'-metilen bis akrilamida, no (17) N,N'-dietil amino etil metakrilat, no (18) asam urokanat etil ester, no (19) asam itakonat, dan no (20) vinil imidazola.

Dari 14 monomer fungsional ini kemudian dilakukan seleksi kedua dengan menggunakan parameter energi interaksi. Data energi interaksi menunjukkan kestabilan kompleks yang terbentuk, semakin tinggi nilai energi interaksi yang ditunjukkan dengan semakin negatif nilai ΔE maka kompleks yang terbentuk lebih mungkin untuk eksis dalam bentuk kompleksnya. Dengan kata lain, kompleks dengan nilai ΔE yang tinggi akan mampu memberikan selektivitas yang lebih baik pada MIP yang disintesis.

Pada gambar 2 ditampilkan diagram energi interaksi diazinon dan masing-masing dengan 14 monomer fungsional yang sudah diseleksi dari tahap pertama.



Gambar 2. Diagram energi interaksi kompleks monomer fungsional-templat terseleksi momen dipol

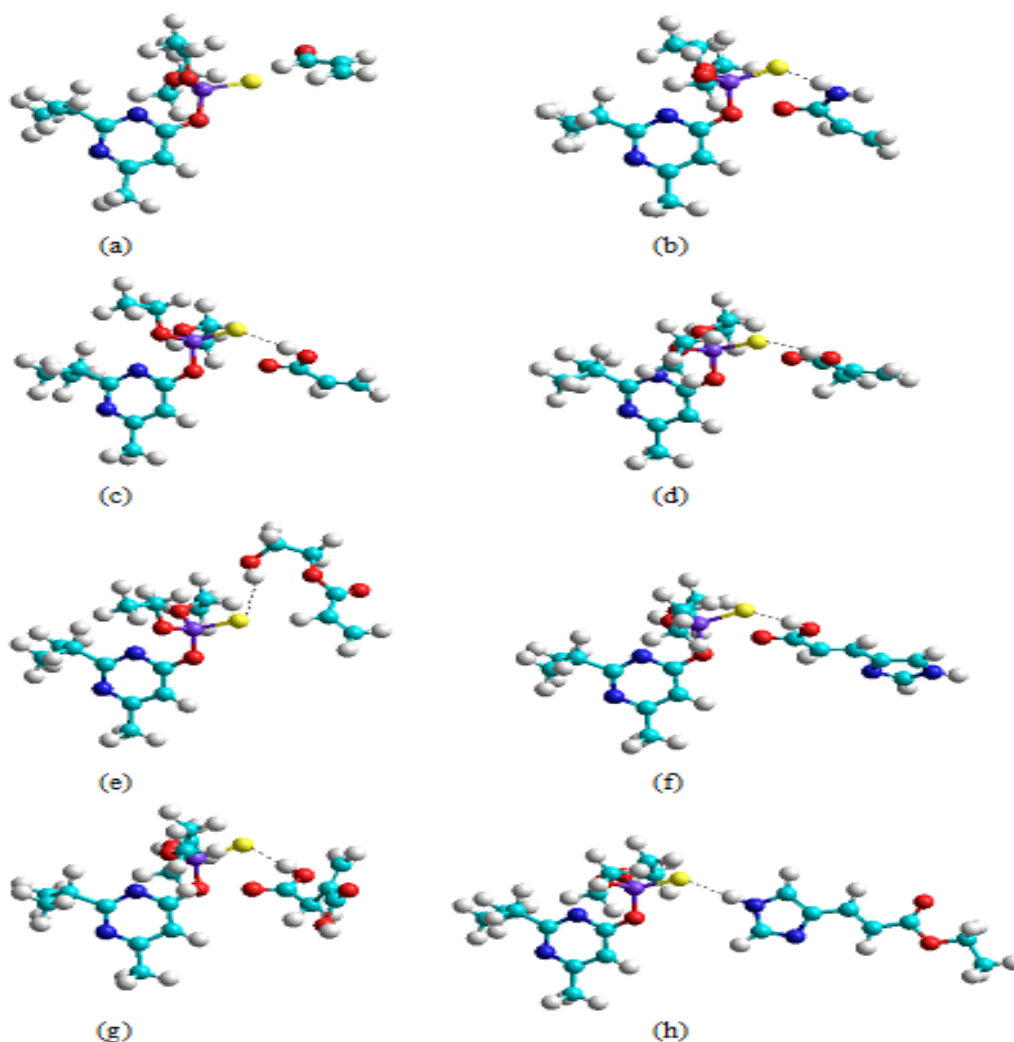
Dari 14 kompleks hasil seleksi tersebut terdapat tiga kompleks dengan energi interaksi tertinggi dan tiga kompleks dengan energi interaksi terendah yang ditunjukkan dengan tinggi puncak pada diagram. Tiga kompleks dengan energi interaksi tertinggi dibentuk dari struktur diazinon dan monomer-monomer fungsional no (6) asam akrilamido-2-metil-1-propanasulfonat, no (7) akrilonitril, dan no (16) N,N'-metilen bis akrilamida. Kompleks tersebut masing-masing masing-masing memiliki energi interaksi sebesar -11,09, -15,45 dan -19,08 kkal/mol. Nilai energi interaksi yang tinggi ini mengindikasikan bahwa MIP yang terbentuk dengan menggunakan tiga monomer fungsional tersebut akan memberikan selektivitas MIP yang sangat baik dibandingkan dengan kompleks yang lain. Akan tetapi, interaksi yang sangat kuat tersebut akan menimbulkan kesulitan dalam hal proses pelepasan templat untuk membentuk kaviti berbentuk diazinon selama proses pencucian (*leaching process*). Proses pencucian tersebut akan membutuhkan perlakuan khusus seperti menggunakan pelarut kuat, pemanasan yang tinggi atau waktu proses pelepasan yang lama, padahal seringkali pencucian ini tetap meninggalkan residu diazinon pada produk MIP akhir. Dengan demikian tiga monomer ini tidak direkomendasikan sebagai monomer

fungsional untuk templat diazinon.

Berikutnya adalah tiga kompleks dengan energi interaksi terendah memiliki monomer fungsional yaitu no (2) 4-vinilpiridin, no (17) N,N'-dietil amino etil metakrilat, dan no (20) vinil imidazola yang masing-masing kompleks memiliki energi interaksi sebesar -3.190, -3.282, dan -1.882 kkal/mol. Energi interaksi yang kecil ini mengindikasikan bahwa kompleks yang terbentuk kurang stabil sehingga dimungkinkan MIP yang terbentuk juga akan memiliki tingkat selektivitas yang rendah terhadap diazinon.

Berdasarkan alasan ini, maka tiga monomer fungsional dengan energi interaksi yang relatif rendah ini juga tidak digunakan untuk sintesis polimer tercantam diazinon. Kompleks yang memiliki energi interaksi ideal yang diduga merupakan kompleks yang stabil dan mengindikasikan MIP yang baik. Delapan kompleks tersebut ditunjukkan pada gambar 2 untuk energi interaksi yang berada pada batas bawah dan batas atas. Komplek ini terbentuk dari diazinon dan monomer-monomer fungsional no (3) akrolein, no (4) akrilamida, no (5) asam akrilat, no (9) asam metakrilat, no (11) hidroksi etil metakrilat, no (15) asam urokanat, no (18) asam urokanat etil ester dan no (19) asam itakanat. Interaksi templat dan masing-masing monomer fungsional ditampilkan pada Gambar 3.

(3) akrolein akhirnya juga tidak dipilih sebagai



Gambar 3. Ilustrasi interaksi kompleks antara diazinon dengan monomer fungsional : (a) akrolein, (b) akrilamida, (c) asam akrilat, (d) asam metakrilat, (e) hidroksi etil metakrilat, (f) asam urokanat, (g) asam itakonat dan (h) asam urokanat etil ester.

Dengan demikian dapat terpilih 8 Dari delapan interaksi tersebut dapat dilihat bahwa 7 monomer fungsional berinteraksi melalui ikatan hidrogen dengan diazinon dan 1 monomer fungsional berinteraksi melalui gaya dipol-dipol. Dalam proses seleksi monomer fungsional yang efektif untuk sintesis MIP, pembentukan ikatan hidrogen pada interaksi kompleks monomer:templat merupakan pertimbangan yang sangat penting karena dengan ikatan hidrogen akan dihasilkan situs interaksi yang lebih baik dan semakin banyak ikatan hidrogen yang terbentuk maka afinitas dan selektivitas MIP semakin tinggi (Yan *et al.* 2006). Berdasarkan pertimbangan ini maka no

monomer fungsional untuk sintesis polimer tercetak diazinon.

4. SIMPULAN

Dari seleksi terhadap monomer-monomer fungsional yang dikaji tingkat selektivitas terhadap diazinon berdasarkan momen dipol dan energi interaksi menggunakan perhitungan mekanika kuantum semiempirik AM1 maka dapat diperoleh monomer terpilih yaitu no (4) akrilamida, no (5) asam akrilat, no (9) asam metakrilat, no (11) hidroksi etil metakrilat, no (15) asam urokanat, no (18) asam urokanat etil ester dan

no (19) asam itakonat. Ketujuh monomer fungsional tersebut secara teoritik dapat digunakan sebagai momomer fungsional yang cukup baik untuk digunakan pada sintesis MIP diazinon dengan kemungkinan selektivitas yang cukup baik. Apabila telah didapatkan monomer fungsional yang relatif selektif terhadap diazinon, penelitian dapat dilanjutkan pada tahap penentuan rasio optimum monomer fungsional : diazinon dan sintesis MIP yang kemudian dapat diaplikasikan pada sensor QCM untuk analisis diazinon secara cepat.

DAFTAR PUSTAKA

- Alberto, B., Saánchez, C., and Tadeo, J.L., 2003, Determination of Organophosphorus Pesticides in Fruit Juices by Matrix Solid-Phase Dispersion and Gas Chromatography, *J. Agri. & Food Chem.*, 51(24): 15-21.
- Batra, D., and Shea, K.J., 2003, Combinatorial Method in Molecular Imprinting, *Current Opin. Chem. Biol.*, 7: 434-442.
- Bempah, C.K., Asomaning, J., and Boateng, J., 2012, Market Basket Survey for Some Pesticides Residues in Fruits and Vegetables from Ghana, *J. Microbiol., Biotech. & Food Sci.* 2(3): 850-871.
- Dasika, R., Tangirala, S., and Naishadham, P., 2012, Pesticide Residue Analysis of Fruits and Vegetables, *J. Environ. Chem. & Ecotoxicol.* 4(2): 19-28.
- Dickert, F.L., and Lieberzeit, P.A., 2006, Imprinted Polymers in Chemical Recognition Formass-Sensitive Devices, *Springer Ser Chem Sens Biosens* 5: 173-210.
- Farrington, K., and 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., and 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., and Chappelow, C.C., 2000, AM1 Semiempirical Computational Analysis of The Homopolymerization of Spiroorthocarbonate, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 507: 265-275.
- Karim, K., Breton, F., Rouillon, R., Piletska, V., Guerreiro, E.A., Chianella, I., and Piletsky, S.A., 2007, How to Find Effective Functional Monomers for Effective Molecularly Imprinted Polymers?, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 57: 1795-1808.
- Kirsch, N., Alexander, C., Lubke, M., Whitcombe, M.J., and Vulfson, E.N., 2000, Enhancement of Selectivity of Imprinted Polymers via Post-Imprinting Modification of Recognition Sites, *Polymer*, 14: 5583-5590
- Lehotay, S.J., 2000, Determination of pesticide residues in nonfatty foods by supercritical fluid extraction and gas chromatography/mass spectrometry, *J. AOAC Int.*, 83: 680-697.
- Liu, Y., Wang, F., Tan, T., and Lei, M., 2007, Study of The Properties of Molecularly Imprinted Polymers by Computational And Conformational Analysis, *Anal. Chim. Acta.*, 581: 137-146.
- Pardeshi, S., Patrikar, R., Dhodapkar, R., and Kumar, A., 2012, Validation of Computational Approach to Study Monomer Selectivity Toward The Template Gallic Acid for Rational Molecularly Imprinted Polymer Design, *J. Mol. Model*, 18: 4797-4810.
- Riahi, S., Tabrizi, F.S., Javanbakht, M., Ganjali, M.R., and Norouzi, P., 2009, A Computational Approach to Studying Fungsional Monomer Selectivity Towards The Templat in An Imprinted Polymer, *J. Mol Model*, 15: 829-836.
- Sadlo, S., Szpyrka, E., Jazwa, A., and Zawislak, A., 2006, Pesticide Residues in Fruit and Vegetables from Southeastern Poland, *J. Environ. Stud.* 16(2): 313-319
- Sellergen, J., and Allender, C.J., 2005, Molecularly Imprinted Polymers: A Bridge to Advanced Drug Delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews* 57: 1733-1741.
- Spivak, D.A., 2005, Optimization, Evaluation, and Characterization of Molecularly Imprinted Polymers, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 57: 1779-1794.
- Tahir, I., Ahmad, M.N., dan Arbain, D., 2012b, Penggunaan Metode Semiempirik PM3 Untuk Evaluasi Interaksi Allopurinol-Asam Metakrilat Untuk Sintesis Polimer Tercetak Molekul, *Chem. Prog.* 5(1): 11-18.
- Tahir, I., Ahmad, M.N., Islam, A.K.M.S., and Arbain, D., 2012a, 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., Islam, A.K.M.S., and Arbain, D., 2010, Desain of Molecularly Imprinted Polymer for Solid Phase Extraction of Sinensetin from Orthosipon Stamineus, *38th Meeting of National Working Group on Indonesian Medicinal Plants*.

- Talaber, E., Paksi, Z., and Palinko, I., 2003, Intermolecular Hydrogen Bonding Interactions Between α -Phenyl Furylcinnamic Acid Stereoisomers Studied by Semiempirical Quantum Chemical Method, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 620: 37-41.
- Yan, H., and Row, K. H., 2006, Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer, *Int. J. Mol. Sci.*, 7: 155-178.
- Yoo, J.H., Shin, S.W., Kim, J.S., Kim C.B., Kim, J.S., and Koh, S.C., 2007, Identification of Potential Biomarkers for Diazinon Exposure to Japanese Medaka (*Oryzias Latipes*) Using Annealing Control Primers, *J. Environ. Sci. & Health:B*, 42: 373–379.