

PERHITUNGAN *AB INITIO* INTERAKSI ANTARA TRIKALSIMUM FOSFAT DAN HIDROKSIAPATIT DENGAN SEGMENT MOLEKUL SELULOSA

Abstrak

Komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat merupakan material hibrid organik-anorganik yang dapat dimanfaatkan sebagai material implan tulang. Interaksi antarmolekul merupakan salah satu tinjauan penting dalam pembentukan komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat. Interaksi antarmolekul yang terjadi antara kalsium fosfat dengan molekul selulosa dalam pembentukan komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat dapat diprediksi menggunakan metode komputasi. Dari hasil analisis IR dan XRD pada penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa kalsium fosfat yang terdeposit adalah trikalsium fosfat dan hidroksiapatit. Berdasarkan fakta ini, tujuan dari penelitian ini adalah untuk memprediksi interaksi yang terjadi antara ion Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CaPO_4^- dalam berbagai konfigurasi, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dan $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ dengan dimer glukosa (segment selulosa) menggunakan metode perhitungan *ab initio*. Perhitungan dilakukan pada tingkat teori dan *basis set* HF/6-31G(d,p) menggunakan program Gaussian03. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa energi interaksi antara ion Ca^{2+} dan PO_4^{3-} dengan dimer selulosa berturut-turut adalah -247,134 kJ/mol (2,3 Å) dan -321,169 kJ/mol (3,1 Å). Energi interaksi untuk dimer glukosa... CaPO_4^- pada konfigurasi tegak dan miring serta dimer glukosa... PO_4Ca^- berturut-turut -78,790 kJ/mol (2,5 Å), -62,092 kJ/mol (3,75 Å) dan -42,480 kJ/mol (3 Å). Sedangkan energi interaksi antara $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dan $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ dengan dimer glukosa adalah -65,355 kJ/mol (2,5 Å), dan -93,967 kJ/mol (2,5 Å). Hasil perhitungan energi tersebut menunjukkan bahwa Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CaPO_4^- , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dan $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ berinteraksi kuat dengan dimer glukosa.

Kata kunci: Dimer glukosa, segment selulosa, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, perhitungan *ab initio*, interaksi antarmolekul.

AB INITIO CALCULATIONS OF INTERACTION BETWEEN TRICALCIUM PHOSPHATE AND HYDROXYAPATITE WITH CELLULOSE SEGMENT

Abstract

*Bacterial cellulose-calcium phosphate composite is a hybrid organic-inorganic material which can be used as a bone tissue implant. Molecular interaction is one of the important thing to discuss in the formation process of bacterial cellulose-calcium phosphate composite. Intermolecular interaction between calcium phosphate and cellulose can be predicted by computational method. From the analysis IR and XRD data showed that three calcium phosphate and hydroxyapatite were deposited in the bacterial cellulose. Base on this fact, the aims of this research is to determine the interaction energy of intermolecular interactions between Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CaPO_4^- in any configurations, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ with glucose dimer (cellulose segment) by *ab initio* calculation method. Calculations have been performed at the HF/6-31G(d,p) level theory with Gaussian03 package. Theoretical data shows that interaction energy between Ca^{2+} and PO_4^{3-} with glucose dimer are -247,134 kJ/mol (2,3 Å) and -321,169 kJ/mol (3,1 Å) respectively. Interaction energy of glucose dimer... CaPO_4^- at perpendicular and parallel configurations and glucose dimer... PO_4Ca^- are -78,790 kJ/mol (2,5 Å), -62,092 kJ/mol (3,75 Å) and -42,480 kJ/mol (3 Å) respectively. And interaction energy of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ with glucose dimer are -65,355 kJ/mol (2,5 Å), and -93,967 kJ/mol (2,5 Å). These theoretical data show that Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CaPO_4^- , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ have strong interaction with glucose dimer.*

Keywords: *glucose dimer, segment cellulose, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, *ab initio* calculations, intermolecular interaction.*

Pendahuluan

Selulosa merupakan polisakarida yang dapat dimanfaatkan sebagai material hibrid polimer-keramik, yaitu suatu material yang mempunyai struktur organik dan anorganik. Contoh material hibrid organik-anorganik adalah selulosa bakterial-hidroksiapatit yang dapat dimanfaatkan sebagai material implan tulang (Windarti and Widodo, 2008).

Senyawa kalsium fosfat adalah material anorganik yang banyak digunakan dalam aplikasi medis, diantaranya untuk implan tulang. Hal ini dikarenakan senyawa kalsium fosfat bersifat bioaktif dan biokompatibel (Ho, 2005; Gonzales *et al*, 2003). Senyawa kalsium fosfat penyusun tulang diantaranya trikalsium fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) dan hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) (Wahl and Czernuszka, 2006). Windarti dan Widodo (2008) melakukan sintesis komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat secara eksperimen. Hasil penelitian menunjukkan kalsium fosfat yang terdeposit dalam matriks selulosa adalah trikalsium fosfat dan hidroksiapatit. Hal ini berarti pada pembentukan komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat terjadi interaksi antara trikalsium fosfat dengan selulosa dan hidroksiapatit dengan selulosa.

Metode mekanika kuantum (komputasi) dapat digunakan untuk mengetahui proses yang terjadi dalam sintesis secara mikroskopis, diantaranya memprediksi struktur, distribusi muatan, frekuensi vibrasi dan juga interaksi antarmolekul secara akurat (Chrissanthopoulos, 2007, Kotila and Haataja, 2001; White *et al*, 2000). Metode komputasi perlu dilakukan, karena metode eksperimen belum mampu memberikan informasi yang mendalam tentang interaksi antarmolekul dalam skala molekular. Metode eksperimen lebih menjelaskan

tentang fenomena yang terjadi dalam sistem makroskopis (*bulk*) (Makrodimitris *et al*, 2007). Saat ini metode komputasi perhitungan *ab initio* telah banyak digunakan untuk menentukan potensial interaksi antarmolekul secara akurat. Interaksi antarmolekul tergantung pada geometri masing-masing molekul (Makrodimitris *et al*, 2007; Siahaan, 2007; Sokalski *et al*, 2004).

Penelitian ini merupakan kajian teoritis dengan metode kimia kuantum *ab initio* pada tingkat teori dan *basis set* HF/6-31G** untuk memprediksi struktur dan interaksi yang terjadi dalam pembentukan selulosa bakterial-kalsium fosfat. Perhitungan mekanika kuantum *ab initio* dilakukan bertahap dengan menentukan interaksi antara Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CaPO_4^- dengan segmen molekul selulosa, kemudian $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dan $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ dengan segmen molekul selulosa. Dalam penelitian ini digunakan segmen molekul selulosa yaitu dimer glukosa dan empiris hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), dikarenakan keterbatasan komputer. Dari nilai energi dan jarak interaksi hasil perhitungan dapat diketahui jenis interaksi antarmolekul yang terjadi pada salah satu konfigurasi dalam pembentukan komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat.

Metode Komputasi

Pada penelitian ini seluruh perhitungan dilakukan menggunakan tingkat teori dan *basis set* HF/6-31G** menggunakan program Gaussian03 dan program *viewer* Molden. Perhitungan dilakukan diasumsikan molekul dalam fase gas. Tahap-tahap perhitungannya adalah sebagai berikut:

- ✓ **Perhitungan optimasi geometri ion/molekul tunggal**

Perhitungan optimasi geometri dimulai dengan penentuan struktur awal yang dinyatakan dalam matriks-Z sebagai data input. Optimasi geometri dilakukan terhadap ion/molekul tunggal, antara lain: ion Ca^{2+} , ion PO_4^{3-} , CaPO_4^- , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, empiris hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), β -D-glukosa dan dimer glukosa (selobiosa). Perhitungan dalam penelitian ini hanya sampai empiris hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) dan dimer glukosa untuk segmen selulosa. Data perhitungan optimasi geometri ini memberikan informasi energi molekul, momen dipol dan distribusi muatan. Geometri optimasi ion/molekul tunggal selanjutnya digunakan untuk perhitungan asosiasi molekul berpasangan (interaksi antarmolekul).

✓ **Perhitungan energi potensial molekul berpasangan.**

Perhitungan *ab initio* molekul berpasangan dilakukan terhadap dimer glukosa... Ca^{2+} , dimer glukosa... PO_4^{3-} , dimer glukosa... CaPO_4^- dalam berbagai konfigurasi, dimer glukosa... $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, dan dimer glukosa... $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ dengan variasi jarak (R). Data

perhitungan ini memberikan informasi energi sebagai fungsi jarak yang disimbolkan dengan $E_{A...B}(R)$, dengan A dan B adalah molekul atau ion yang berinteraksi. Energi interaksi dihitung menggunakan persamaan

$$E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}}$$

✓ **Pembuatan kurva potensial interaksi molekul berpasangan.**






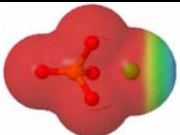
Kurva energi potensial interaksi antarmolekul dibuat dengan hubungan antara $\Delta E_{A...B}(R)$ dengan R yang dianalisis dengan kurva kalibrasi model potensial Mie dan osilator harmonis.

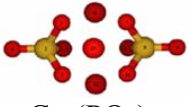
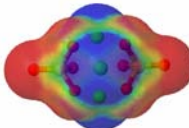
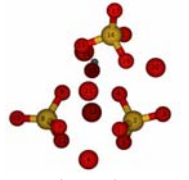
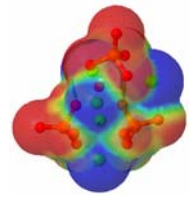
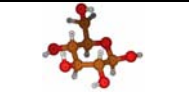
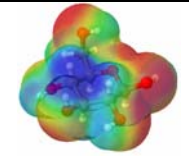
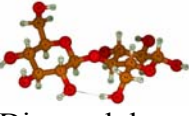
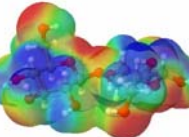
Hasil dan Pembahasan

✓ **Optimasi geometri ion dan molekul tunggal**

Pada tabel I, ditampilkan struktur optimasi beserta energi dan permukaan potensial elektrostatik dari ion dan molekul tunggal Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CaPO_4^- , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), β -D-glukosa dan dimer glukosa. Data parameter optimasi dan permukaan potensial elektrostatik yang menggambarkan distribusi muatan dalam molekul digunakan sebagai dasar dalam perhitungan molekul berpasangan.

Tabel 1. Struktur optimasi dan sifat-sifat kimia ion/molekul tunggal

No.	Struktur	Permukaan Potensial Elektrostatik	Energi (10^6 kkal/mol)	Momen Dipol (Debye)
1.	 Ca^{2+}		-0,424	0
2.	 PO_4^{3-}		-0,401	0,0058
3.	 CaPO_4^-		- 0,826	16,6328

4.	 Ca ₃ (PO ₄) ₂		-2,078	0,0005
5.	 Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH		-3,377	14,4596
6.	 Monomer selulosa		-0,429	0,5735
7.	 Dimer glukosa		-0,810	3,7147

Dari tabel 1 terlihat antara ion Ca²⁺ dan PO₄³⁻ memiliki energi yang hampir sama, sedangkan energi Ca₃(PO₄)₂ lebih kecil dari Ca₅(PO₄)₃OH, hal ini juga tampak pada molekul dimer glukosa (selobiosa) memiliki energi hampir dua kali lipat dari energi glukosa, sehingga semakin panjang rantai selulosa akan semakin besar energinya. Pada gambar permukaan potensial elektrostatik, warna biru menunjukkan potensial elektrostatik positif dan warna merah menunjukkan potensial elektrostatik negatif.

Struktur dari polisakarida tergantung pada struktur monomer penyusunnya (Finch, 1998). Sehingga penting untuk mengetahui struktur β-D-Glukosa sebagai unit penyusun selulosa. Parameter pembentuk struktur tiga dimensi molekul adalah sudut torsi (dihedral). Sudut dihedral pembentuk struktur cincin untuk 6 atom (piranosa) pada β-D-Glukosa hasil optimasi tingkat teori RHF/6-31G** adalah C4-C3-C2-C1 53,138°, C5-C4-C3-C2 -51,298° dan C6-C5-C4-C3 51,707°. Sudut dihedral ini

membentuk struktur β-D-Glukosa stabil pada bentuk kursi dengan atom C5 (atom C ke-4) berada di atas dan atom C2 (atom C ke-1) berada di bawah, sehingga dapat dinotasikan ⁴C₁ dengan bentuk D (*dextro*). Posisi gugus hidroksil pada C anomerik (C2) adalah pada posisi ekuatorial (bentuk β) terhadap C4 dengan sudut dihedral 171,370° yang menunjukkan posisi anti/trans.

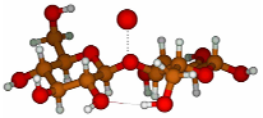
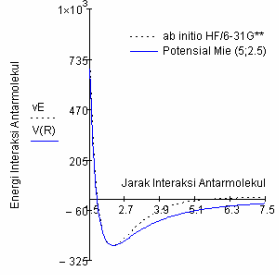
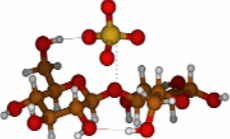
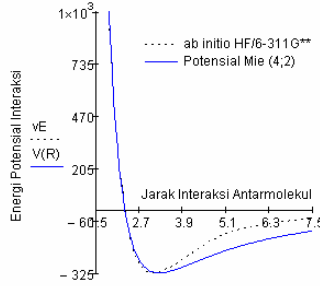
Optimasi struktur molekul dimer glukosa (selobiosa) dilakukan dengan mengikatkan dua molekul β-D-Glukosa pada ikatan 1,4 β-glikosida. Panjang satu segmen dimer glukosa hasil optimasi adalah 1,16 nm. Struktur optimasi selobiosa menunjukkan adanya ikatan hidrogen intramolekul yaitu antara C15-H44---O19 dengan panjang ikatan 2,096 Å. Jenis ikatan hidrogen ini menurut kekuatannya termasuk ikatan hidrogen sedang (*moderate*). Adanya ikatan hidrogen intramolekul antar dua unit glukosa menyebabkan struktur molekul selulosa berbentuk linier dengan kristalinitas tinggi.

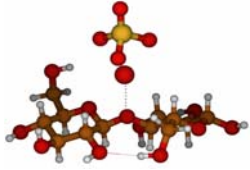
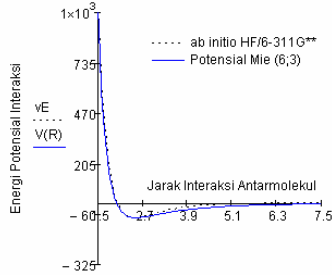
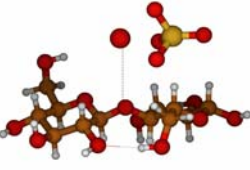
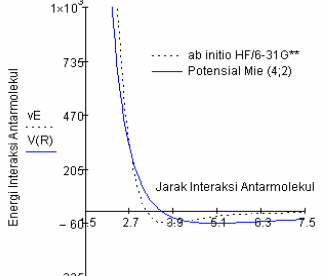
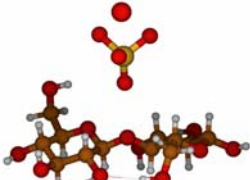
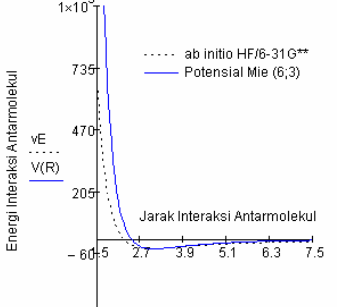
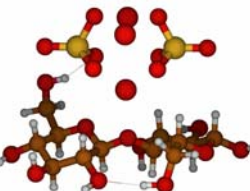
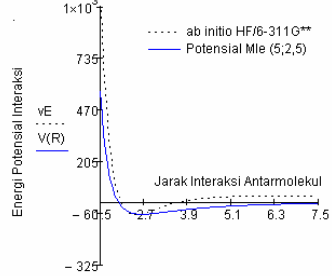
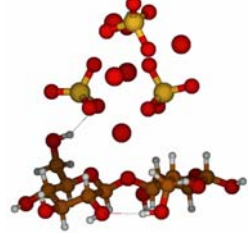
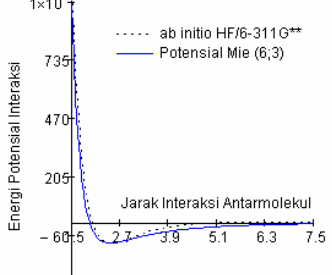
✓ **Perhitungan energi interaksi molekul berpasangan**

Setelah mendapatkan geometri optimasi molekul tunggal selanjutnya dilakukan perhitungan energi interaksi sebagai fungsi jarak untuk asosiasi molekul yaitu dimer glukosa...Ca²⁺, dimer glukosa...PO₄³⁻, dimer glukosa... CaPO₄⁻, dimer glukosa...Ca₃(PO₄)₂, dimer glukosa...Ca₅(PO₄)₃OH (notasi “...” menyatakan berinteraksi). Asosiasi molekul berpasangan dilakukan dengan cara mengkombinasikan ion/molekul dengan dimer glukosa hasil optimasi. Penentuan konfigurasi molekul berpasangan

berdasarkan geometri ion/molekul tunggal dan muatan masing-masing atom atau permukaan potensial elektrostatisnya. Tujuan dilakukan asosiasi molekul berpasangan adalah untuk mengetahui konfigurasi interaksi antarmolekul yang mungkin terjadi, energi interaksi dan jenis interaksi pada komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat. Salah satu konfigurasi interaksi yang mungkin terhadap dimer glukosa adalah di sekitar ikatan glikosida, dengan asumsi partikel yang berinteraksi ada di atas permukaan dimer glukosa. Hasil perhitungan untuk molekul berpasangan ditampilkan dalam tabel 2.

Tabel 2. Struktur asosiasi molekul berpasangan dan parameter interaksi.

No.	Struktur	Energi (kJ/mol) dan (jarak (Å)) interaksi	Kurva Potensial Interaksi
1.	 <p>Dimer glukosa...Ca²⁺</p>	-247,134 (2,3)	 <p>ε = 247,134 kJ/mol σ = 1,75 Å k = 603,886 Nm⁻¹ E_{v=0} = 3,195 kJ/mol E_{v=1} = 9,586 kJ/mol</p>
2.	 <p>Dimer glukosa...PO₄³⁻</p>	-321,169 (3,1)	 <p>ε = 321,169 kJ/mol σ = 2,3 Å k = 368,6257 Nm⁻¹ E_{v=0} = 1,741 kJ/mol E_{v=1} = 5,222 kJ/mol</p>

3.	 <p>(Dimer glukosa...CaPO₄)_i</p>	<p>-78,790 (2,5)</p>	 <p>$\epsilon = 78,790 \text{ kJ/mol}$ $\sigma = 2,0 \text{ \AA}$ $k = 245,374 \text{ Nm}^{-1}$ $E_{v=0} = 1,243 \text{ kJ/mol}$ $E_{v=1} = 3,728 \text{ kJ/mol}$</p>
4.	 <p>(Dimer glukosa...CaPO₄)_{ii}</p>	<p>-62,092 (3,75)</p>	 <p>$\epsilon = 62,0921 \text{ kJ/mol}$ $\sigma = 3,55 \text{ \AA}$ $k = 188,7269 \text{ Nm}^{-1}$ $E_{v=0} = 1,090 \text{ kJ/mol}$ $E_{v=1} = 3,270 \text{ kJ/mol}$</p>
5.	 <p>(Dimer glukosa...CaPO₄)_{iii}</p>	<p>-42,480 (3)</p>	 <p>$\epsilon = 42,4796 \text{ kJ/mol}$ $\sigma = 2,45 \text{ \AA}$ $k = 111,8431 \text{ Nm}^{-1}$ $E_{v=0} = 0,839 \text{ kJ/mol}$ $E_{v=1} = 2,517 \text{ kJ/mol}$</p>
6.	 <p>Dimer glukosa...Ca₃(PO₄)₂</p>	<p>-65,355 (2,5)</p>	 <p>$\epsilon = 65,3545 \text{ kJ/mol}$ $\sigma = 2 \text{ \AA}$ $k = 201,6728 \text{ Nm}^{-1}$ $E_{v=0} = 0,868 \text{ kJ/mol}$ $E_{v=1} = 2,605 \text{ kJ/mol}$</p>
7.	 <p>Dimer glukosa...(Ca₅(PO₄)₃OH)</p>	<p>-93,967 (2,5)</p>	 <p>$\epsilon = 93,967 \text{ kJ/mol}$ $\sigma = 1,95 \text{ \AA}$ $k = 226,348 \text{ Nm}^{-1}$ $E_{v=0} = 0,822 \text{ kJ/mol}$ $E_{v=1} = 2,466 \text{ kJ/mol}$</p>

Dari tabel 2 memberikan informasi bahwa menurut hasil perhitungan *ab initio* terjadi interaksi antara $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ dan trikalsium fosfat dengan selulosa. Hasil perhitungan tersebut mendukung hasil eksperimen sebelumnya (Windarti and Widodo, 2008; Windarti dan Siahaan, 2008) yang menyatakan bahwa pembuatan komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat dengan metode perendaman menghasilkan hidroksiapatit dan trikalsium fosfat yang terdeposit di dalam matriks selulosa bakterial, hal ini mengindikasikan adanya interaksi antara TCP dan HA dengan selulosa.

Energi interaksi ion Ca^{2+} dan PO_4^{3-} dengan dimer glukosa lebih besar dari energi interaksi $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ dan trikalsium fosfat dengan dimer glukosa, hal ini dapat digunakan untuk memprediksi mekanisme interaksi yang terjadi, yakni ion Ca^{2+} berinteraksi kuat dengan selulosa, begitu pula dengan ion PO_4^{3-} , karena ada gaya elektrostatis ion kalsium dan ion PO_4^{3-} dapat bereaksi membentuk trikalsium fosfat ataupun hidroksiapatit. Besarnya energi interaksi antara Ca^{2+} dengan segmen selulosa dan PO_4^{3-} menunjukkan bahwa selulosa mendukung pertumbuhan kalsium fosfat. Dengan demikian selain untuk meningkatkan kekuatan mekanik, selulosa bakterial mendukung pertumbuhan kalsium fosfat sehingga sifat osteoinduksi komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat meningkat. Dari penelitian ini, hasil perhitungan *ab initio* pada tingkat teori dan basis set HF/6-31G** dapat memberikan perkiraan dan informasi interaksi yang terjadi dalam pembentukan komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat, sehingga eksperimen dan teori saling melengkapi.

Kesimpulan

Hasil perhitungan memberikan energi interaksi antara Ca^{2+} dengan segmen selulosa adalah -247,134 kJ/mol dengan

jarak interaksi 2,3 Å, dan untuk interaksi PO_4^{3-} dengan segmen selulosa adalah -321,169 kJ/mol dengan jarak interaksi 3,1 Å. Interaksi antara trikalsium fosfat dengan segmen selulosa memiliki energi sebesar -65,355 kJ/mol dengan jarak interaksi 2,5 Å dan energi interaksi antara hidroksiapatit dengan segmen selulosa adalah -93,967 kJ/mol dengan jarak interaksi 2,5 Å. Besarnya energi interaksi antara Ca^{2+} dan PO_4^{3-} dengan segmen selulosa tersebut menunjukkan bahwa selulosa mendukung pertumbuhan kalsium fosfat di dalam pembentukan komposit selulosa bakterial-kalsium fosfat.

Daftar Pustaka

- Windarti, T. and Widodo, S.D., 2008, Bacterial Cellulose: Hydroxyapatite Composite as Artificial Bone, *International Convergence on Advance and Sustainable Polymer*, Augst 4-5.
- Ho, E. Y., 2005, Engineering Bioactive Polymers for the Next Generation of Bone Repair, Thesis of Drexel University.
- Gonzales, M., Hernandez, E., Ascencio, J. A., Pacheco, F., and Rodrigues, R., 2003, Hydroxyapatite Crystals Grown on a Cellulose Matrix Using Titanium Alkoxide as a Coupling agent, *J. Mater. chem*, 13, 2948-2951.
- Wahl, D. A., and Czrenuska, J. I., 2006, Collagen-Hydroxyapatite for Hard Tissue Repair, *Europe Cells and Material*, 11, 43-56.
- Chrissanthopoulos, A, and Dalas, E, 2007, Semiempirical Molecular Orbital Study of Glycine Solvation and of Binding Calcium Carbonate on Glycine Polypeptide, *Journal of Computational Methodes and Engineering*, 7, 75-84.
- Kotila, S., Haataja, J., 2001, Ab Initio Molecular Modeling in Realistic Environments, CSC- Scientific Computing Ltd., Finland.

- White, A., Zerilli, F. J., dan Jones, H. D., 2000, Ab Initio Calculation of Intermolecular Potential Parameters for Gaseous Decomposition Products of Energetic Materials, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Melbourne, Victoria, Australia.
- Sokalski, W. A., and Leszczynski, J., 2004, Molecular Material with Specific Interactions (Modelling and Design), published by Springer.
- Siahaan, P., Cinthya, R.L., Susanto, I. R., Muhammad, A. M., Dieter, Z., 2007, Investigation of Molecular Interaction Between Phenylacetylene and Hexamethylphosphoric Triamide By ^{13}C NMR T_1 Relaxation Time Studies and *Ab Initio* QM Calculation, *Indo. J. Chem*, 7(3), 273-277.
- Makrodimitris, K., Masica, D. L., Kim, T. E., and Gray, J. J., 2007, Structure Prediction of Protein-Solid Surface Interaction Reveals a Molecular Recognition Motif of Statherin for Hydroxyapatite, *J. Am. Chem. Soc*, 129, 13713-13722.