

研究種目：基盤研究 (C)  
研究期間：2006～2009  
課題番号：18592088  
研究課題名 (和文) 機能性モノマーの分子構造とアパタイト表面における化学的相互作用との関連性  
研究課題名 (英文) Relation between the molecular structure of functional monomers and their chemical interaction with apatites  
研究代表者  
小河 達之 (OGAWA TATUYUKI)  
岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・助手  
研究者番号：10346421

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・保存治療系歯学

キーワード：機能性モノマー，アパタイト，硬組織，XPS，NMR，XRD

### 1. 研究計画の概要

申請者らは歯科治療で用いられている機能性モノマーや酸などの分子がアパタイト表面に対しどのように作用するかを分子レベルで検討してきた。本研究では今まで蓄積してきた研究結果をもとに、酸や機能性モノマーの分子構造とアパタイト表面における化学的相互作用との関連性について検討することにより、骨や歯など生体硬組織への長期接着性に優れた新しいモノマーを理論的に設計するための基礎的知見を集積する。

### 2. 研究の進捗状況

初年度である平成18年度は、歯科治療で用いられている機能性モノマーの内、4-METと10-MDPについて、アパタイト表面に対しどのように作用するかをX線光電子分光法(XPS)、固体核磁気共鳴(31P MAS NMR)およびX線回折(XRD)にて検討した。XPSの結果、4-METにおいては、アパタイトに吸着した4-METのカルボキシル基が未反応の4-METに比べて低エネルギー側に化学シフトしており、これより、4-METはアパタイトに対して化学的に結合することが示唆された。また、10-MDPに関しては、分子内のリン酸基とアパタイト中のリン酸との判別がつかないため、理論的解析を含めた詳細な分析が必要であることが明らかとなった。また、NMRおよびXRDの結果、10-MDPは反応初期でアパタイトに吸着し、10-MDPのカルシウム塩を形成することが明らかとなった。またその構造は10-MDP分子が2分子向かい合った層状構造をとることが示唆された。そして反応の経過に

伴い、溶液中に溶け出したカルシウムイオンおよびリン酸イオンが酸性環境下でDCPDの構造で析出することが明らかとなった。次年度である平成19年度は、Phenyl-Pと10-MDPについて、アパタイト表面に対しどのように作用するかを前年度(平成18年度)と同じXPS、NMR、XRDなどを用い、より詳細に検討した。XPSの結果、10-MDPに関しては、アパタイトに吸着した分子と未反応の分子とではC1sピークの波形に違いがあることが明らかとなった。また、Phenyl-Pはアパタイト表面に吸着・残存せず、処理後のC1sピークもPhenyl-P本来の波形と大きく異なっていた。これは、アパタイト表面に吸着したPhenyl-Pが分解した可能性も含んでおり、Phenyl-Pの安定性に関する詳細な検討も必要となった。また、NMRおよびXRDの結果、Phenyl-Pはアパタイト表面に吸着し、表面のカルシウムと結合したものが溶液中に解離することにより、アパタイト表面の脱灰を促進することが示唆された。

平成20年度は4-METについて、アパタイト表面に対しどのように作用するかを検討した。さらに、得られた結果をPhenyl-Pと10-MDPの反応特性と比較することにより、それぞれの機能性モノマー反応メカニズムを分子レベルで検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

Phenyl-Pはアパタイト表面に吸着し、表面のカルシウムと結合したものが溶液中に解離することにより、アパタイト表面の脱灰を促進する。また、10-MDPは反応初期でアパタイトに吸着し、10-MDPのカルシウム塩を形成する。またその構造は10-MDP分子が2分子向かい合った層状構造をとる。一方、4-MET

は10-MDPと同じ反応時間では、4-METのカルシウム塩の形成は認められず、反応の速度が遅いことが示唆された。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

上記のように、本研究では市販接着システムに用いられている代表的な接着性モノマーである4-MET, 10-MDP, Phenyl-Pについて、アパタイトとの相互作用を検討し、その結果、3種類の機能性モノマーについて分子レベルでの挙動の違いを明らかにすることができた。この成果は、分子の構造と樹脂含浸層の形成メカニズムとの関連性や、さらには接着耐久性との関連性にもつながる重要な知見であり、当初、予定していた以上の成果を達成することができたと考えている。

### 4. 今後の研究の推進方策

さらに構造の異なる機能性モノマーに関して分析を行い、分子構造と樹脂含浸層形成メカニズムとの関連性を明らかにしていく予定である。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4件)

本研究により現時点までで得られた成果の一部は、以下の論文に報告している。

1. Nagakane, K., Yoshida, Y.\*, Hirata, I., Fukuda, R., Nakayama, Y., Shirai, K., Ogawa, T., Suzuki, K., Van Meerbeek, B., Okazaki, M. (2006). Study on chemical interaction between 4-MET and hydroxyapatite using XPS. *Dental Materials Journal* 25:645-649.

その他の成果に関しては、既に論文の草案を作成しているが、その前段階である知見を現在、投稿中であるため、投稿を控えている状況である。現在投稿中の論文について掲載許可を得次第、本研究の成果を投稿する。

以下は、本研究の知見を参考として、研究分担者により報告された論文である。

2. Fukegawa, D., Hayakawa, S., Yoshida, Y.\*, Suzuki, K., Osaka, A., Van Meerbeek, B. (2006). Chemical interaction of phosphoric acid ester

with hydroxyapatite. *Journal of Dental Research* 85:941-944.

3. Van Landuyt, K.L., Snauwaert, J., De Munck, J., Coutinho, E., Poitevin, A., Yoshida, Y., Suzuki, K., Lambrechts, P., Van Meerbeek, B.\* (2007). Origin of interfacial droplets with one-step self-etch adhesives. *Journal of Dental Research*, 86:739-744.
4. Van Landuyt, K.L., Yoshida, Y., Hirata, I., Snauwaert, J., De Munck, J., Okazaki, M., Suzuki, K., Lambrechts, P., Van Meerbeek, B.\* (2008). Influence of the chemical structure of functional monomers on their adhesive performance. *Journal of Dental Research*, 87:757-761.

[学会発表] (計 0件)

本研究により得られた主要な成果に関しては、論文を投稿した後に、学会発表を行う予定である。