

## 論文の内容の要旨

氏名：横 田 容 子

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：Determination of molecular species of calcium salts of MDP produced through decalcification of enamel and dentin by MDP-based one-step adhesive

(MDP 含有 1-ステップボンディング材がエナメル質および象牙質の脱灰を通して生成する MDP カルシウム塩の同定)

近年、接着操作の簡略化、患者の負担軽減や、術者によるテクニックセンシティビティの低減を図る目的で、1-ステップボンディング材が開発され、広く臨床で用いられている。

1-ステップボンディング材は酸性モノマー、多官能性モノマー、親水性モノマー、溶媒および水から構成され、酸性モノマーはエナメル質および象牙質を脱灰し、歯質への接着性を向上させる役割を担っている。

1-ステップボンディング材の接着機構を解明するため、1-ステップボンディング材が歯質の脱灰過程を通して生成する反応物を X 線回折 (XRD) 法およびリン-31 核磁気共鳴 ( $^{31}\text{P-NMR}$ ) 法を用いて定性的に検討されている。その結果、酸性モノマーとして Methacryloyloxydecyl di-hydrogen phosphate (MDP) が添加されている 1-ステップボンディング材をエナメル質および象牙質に作用させると、脱灰過程を通して MDP のカルシウム塩 (MDP-Ca 塩) が生成されること、また 1-ステップボンディング材を長時間エナメル質に作用させると、結晶化した第二リン酸カルシウム (DCPD) が生成されることが報告されている。しかし、エナメル質または象牙質の反応生成物である MDP-Ca 塩および結晶化した DCPD の生成量を定量的に検討した報告はない。

脱灰過程を通して生成された MDP-Ca 塩および DCPD は 1-ステップボンディング材とエナメル質または象牙質接着界面、あるいは 1-ステップボンディング材接着層内部に存在するため、その歯質接着性や接着耐久性を低下させる可能性がある。

本研究では、歯質アパタイトの脱灰の程度を定量的に評価するために、まず歯質アパタイトの脱灰を通して生成される MDP-Ca 塩の分子種を同定することを目的とした。そこで、MDP-Ca 塩のモデル化合物を 3 種合成し、XRD 法および NMR の波形分離法を用いて生成された MDP-Ca 塩の分子種を同定した。つぎにその結果を基に、エナメル質または象牙質に MDP 添加試作 1-ステップボンディング材を 30 秒間反応させた反応残渣を XRD 法および NMR の波形分離法を用いて解析し、エナメル質および象牙質の反応生成物を同定した。

その結果、以下の結論を得た。

1. MDP を塩化カルシウムとモル比 ( $\text{CaCl}_2/\text{MDP}$ ) 0.5, 1, および 2 で反応させ、MDP-Ca 塩のモデル化合物 3 種を合成した。
2. MDP-Ca 塩のモデル化合物 3 種の  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルを測定し、波形分離を行い、シミュレートピークの化学シフトをそれぞれ決定し、得られた 8 本のピークの帰属を行った。
3. シミュレートピークの化学シフト、強度およびその強度比から生成された MDP-Ca 塩の分子種を同定した。その結果、3 種の MDP-Ca 塩のモデル化合物は複数の分子種から構成される MDP-Ca 塩の混合物であることが判明した。
4. 試作 1-ステップボンディング材をエナメル質または象牙質に反応させた後、得られたエナメル質および象牙質反応残渣の  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルを測定した。これらのスペクトルを 3 種の MDP-Ca 塩のモデル化合物の波形分離に用いたシミュレートピークを用い、XRD 解析結果を基に波形分離した。
5. エナメル質は脱灰過程を通して MDP 単量体の一カルシウム塩および MDP 二量体の一カルシウム塩、また象牙質は前述の 2 種の分子種以外に MDP 二量体の二カルシウム塩を生成することが明らかとなった。
6. エナメル質および象牙質の脱灰過程を通して非晶質の DCPD が生成されることが判明した。

以上の結果から、MDP はエナメル質および象牙質の脱灰過程を通して、主に分子種の異なる 2 種類の MDP-Ca 塩および非晶質な DCPD を生成することが明らかとなった。