



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년12월24일  
(11) 등록번호 10-2059210  
(24) 등록일자 2019년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
A61K 6/083 (2006.01) A61K 6/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7005273  
(22) 출원일자(국제) 2012년09월10일  
심사청구일자 2017년09월07일  
(85) 번역문제출일자 2014년02월27일  
(65) 공개번호 10-2014-0067015  
(43) 공개일자 2014년06월03일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/067679  
(87) 국제공개번호 WO 2013/034777  
국제공개일자 2013년03월14일  
(30) 우선권주장  
11180645.1 2011년09월08일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20070142494 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
이보클라 비바덴트 아게  
리히텐슈타인 산 벤테러슈트라쎄 2 (우편번호 에 프엘 9494)  
(72) 발명자  
모즈너 노르베르트  
리히텐슈타인 체하-9493 마우렌 임 반리트 58  
람파르트 이리스  
스위스 체하-9472 그랍스 파브릭슈트라쎄 8  
(74) 대리인  
김진희

전체 청구항 수 : 총 16 항

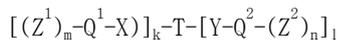
심사관 : 정재철

(54) 발명의 명칭 **온디멘드 탈착 특성을 갖는 단량체를 기초로 하는 치과용 재료**

**(57) 요약**

본 발명은 화학식 I의 열불안정성 또는 광불안정성 중합가능한 화합물을 포함하는 치과용 수복 재료에 관한 것이다:

[화학식 I]



상기 식에서,

T는 열불안정성 또는 광불안정성 기를 나타내고, Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 비닐 기, CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기 또는 -Si(OR)<sub>3</sub>, -COOH, -O-PO(OH)<sub>2</sub>, -PO(OH)<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>OH 및 -SH에서 선택된 접착성 기를 나타내고, 여기서 하나 이상의 Z<sup>1</sup> 또는 Z<sup>2</sup>는 중합가능한 기이고, Q<sup>1</sup>는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-, -O-CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-O- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-이 개재될 수 있는 (m+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 라디칼을 나타내고, Q<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-, -O-CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-O- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-이 개재될 수 있는 (n+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 라디칼을 나타내고, X 및 Y는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -S-, CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-, -O-CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-O- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-을 나타내고, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각 경우에 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬 라디칼을 나타내고 k, l, m 및 n은 각 경우에 독립적으로 1, 2 또는 3이다.

(72) 발명자

**보크 토르슈텐**

오스트리아 아-6806 토스테르스 하우스 1 카펠렌백  
17

**피셔 우르스 카를**

스위스 체하-9320 아르본 베르크리슈트라쎄 23

**잘츠 올리히**

독일 88131 린다우 게슈태우드백 55

**라인베르거 볼커**

리히텐슈타인 체하-9490 바두즈 마레에슈트라쎄 34

**리스카 로베르트**

오스트리아 아-2123 슬라인바흐 뮐랏츠슈트라쎄 26

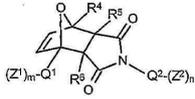
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 II의 열불안정성 중합가능한 화합물을 포함하는 치과용 수복(restorative) 재료:

[화학식 II]



상기 식에서,

$Z^1$  및  $Z^2$ 는 각 경우에 독립적으로 비닐 기,  $CH_2=CR^1-CO-O-$  및  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ 에서 선택된 중합가능한 기 또는  $-Si(OR)_3$ ,  $-COOH$ ,  $-O-PO(OH)_2$ ,  $-PO(OH)_2$ ,  $-SO_2OH$  및  $-SH$ 에서 선택된 접착성 기를 나타내고, 여기서 하나 이상의  $Z^1$  또는  $Z^2$ 는 중합가능한 기이고,

$Q^1$ 은 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-$ ,  $-O-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-O-$  또는  $-NR^3-CO-NR^3-$ 이 개재될 수 있는  $(m+1)$ -가 선형 또는 분지형 지방족  $C_1-C_{20}$  라디칼을 나타내고,

$Q^2$ 는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-$ ,  $-O-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-O-$  또는  $-NR^3-CO-NR^3-$ 이 개재될 수 있는  $(n+1)$ -가 선형 또는 분지형 지방족  $C_1-C_{20}$  라디칼을 나타내고,

$R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각 경우에 독립적으로 H 또는  $C_1-C_7$  알킬 라디칼을 나타내고,

$R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_{10}$  알킬 라디칼이고,

$R^5$ 는 H,  $C_1-C_5$  알킬 라디칼, F 또는 CN이고,

$R^6$ 은 H,  $C_1-C_5$  알킬 라디칼, F 또는 CN이고,

$m$  및  $n$ 은 각 경우에 독립적으로 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 각 경우에 서로 독립적으로

$Z^1$  및  $Z^2$  중 하나는 각 경우에 독립적으로  $CH_2=CR^1-CO-O-$  및  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ 에서 선택된 중합가능한 기를 나타내고  $Z^1$  및  $Z^2$  중 나머지 하나는 각 경우에 독립적으로  $CH_2=CR^1-CO-O-$  및  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ 에서 선택된 중합가능한 기 또는  $-Si(OR)_3$ ,  $-COOH$ ,  $-O-PO(OH)_2$ ,  $-PO(OH)_2$ ,  $SO_2OH$  및  $-SH$ 에서 선택된 접착성 기를 나타내고,

$Q^1$ 은 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-$ ,  $-O-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-O-$  또는  $-NR^3-CO-NR^3-$ 이 개재될 수 있는  $(m+1)$ -가 선형 또는 분지형 지방족  $C_1-C_{15}$  라디칼을 나타내고,

$Q^2$ 는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-$ ,  $-O-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-O-$  또는  $-NR^3-CO-NR^3-$ 이 개재될 수 있는  $(n+1)$ -가 선형 또는 분지형 지방족  $C_1-C_{15}$  라디칼을 나타내고,

R은 각 경우에 독립적으로 CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

R<sup>1</sup>은 각 경우에 독립적으로 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,

R<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

R<sup>3</sup>은 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

R<sup>4</sup>는 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

R<sup>5</sup>는 H, F 또는 CN이고,

R<sup>6</sup>은 H, F 또는 CN이고/이거나

m 및 n은 각 경우에 독립적으로 1 또는 2인 치과용 수복 재료.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 추가 라디칼 중합가능한 단량체를 포함하는 치과용 수복 재료.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

메틸, 에틸, 히드록시에틸, 부틸, 벤질, 테트라히드로피루릴 또는 이소보르닐 (메타)아크릴레이트, 비스페놀-A-디(메타)아크릴레이트, 2,2-비스[4-(2-히드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판, 우레탄 디메타크릴레이트, 디-, 트리- 또는 테트라-에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 글리세롤 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디(메타)아크릴레이트, 1,12-도데칸디올 디(메타)아크릴레이트,

하나 이상의 N-일치환 또는 이치환된 아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N,N-디메타크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)아크릴아미드, N-메틸-N-(2-히드록시에틸)아크릴아미드, 하나 이상의 N-일치환된 메타크릴아미드, N-에틸 메타크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)메타크릴아미드, N-비닐피롤리돈, 하나 이상의 가교결합성 알릴 에테르,

하나 이상의 가교결합성 피롤리돈, 1,6-비스(3-비닐-2-피롤리돈일)-헥산, 하나 이상의 가교결합성 비스아크릴아미드, 메틸렌 또는 에틸렌 비스아크릴아미드, 하나 이상의 가교결합성 비스(메타)아크릴아미드, N,N'-디에틸-1,3-비스(아크릴아미도)-프로판, 1,3-비스(메타크릴아미도)-프로판, 1,4-비스(아크릴아미도)-부탄, 1,4-비스(아크릴로일)-피페라진, 및

하나 이상의 열불안정성 가교결합성 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 치과용 수복 재료.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 열불안정성 가교결합성 단량체를 포함하는 치과용 수복 재료.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 라디칼 중합가능한, 산 기 함유 단량체를 포함하는 치과용 수복 재료.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

말레산, 아크릴산, 메타크릴산, 2-(히드록시메틸)아크릴산, 4-(메타)아크릴로일옥시에틸트리멜리트산 무수물, 10-메타크릴로일옥시데실말론산, N-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로필)-N-페닐글리신, 4-비닐벤조산,

비닐포스폰산, 4-비닐페닐포스폰산, 4-비닐벤질포스폰산, 2-메타크릴로일옥시에틸포스폰산, 2-메타크릴아미도 에틸포스폰산, 4-메타크릴아미도-4-메틸-펜틸-포스폰산, 2-[4-(디히드록시포스포릴)-2-옥사-부틸]-아크릴산, 2-

[4-(디히드록시포스포릴)-2-옥사-부틸]-아크릴산 에틸- 또는 -2,4,6-트리메틸페닐 에스테르,

2-메타크릴로일옥시프로필 모노- 또는 디-히드로겐 포스페이트, 2-메타크릴로일옥시에틸페닐 히드로겐 포스페이트, 디펜타에리트리트올-펜타메타크릴로일옥시포스페이트, 10-메타크릴로일옥시데실 디히드로겐 포스페이트, 인산 모노-(1-아크릴로일-피페리딘-4-일)-에스테르, 6-(메타크릴아미도)헥실 디히드로겐 포스페이트, 1,3-비스-(N-아크릴로일-N-프로필-아미노)-프로판-2-일-디히드로겐 포스페이트,

비닐설폰산, 4-비닐페닐설폰산, 및 3-(메타크릴아미도)프로필설폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 치과용 수복 재료.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 라디칼 중합을 위한 개시제를 포함하는 치과용 수복 재료.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 열적 기체-방출성 첨가제를 포함하는 치과용 수복 재료.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 방출된 전자기 방사선을 열로 전환시킬 수 있는 첨가제를 포함하는 치과용 수복 재료.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 유기 및/또는 무기 충전제를 포함하는 치과용 수복 재료.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

- a) 0.1~50 중량%의 화학식 II의 화합물,
- b) 0.01~10 중량%의 개시제,
- c) 0~80 중량%의 공단량체,
- d) 0~30 중량%의 접착성 단량체,
- e) 0~80 중량%의 충전제,
- f) 0~70 중량%의 용매

를 포함하는 치과용 수복 재료.

**청구항 13**

제11항 또는 제12항에 있어서, 접착제로서 사용하고, 0~20 중량%의 충전제를 포함하는 치과용 수복 재료.

**청구항 14**

제11항 또는 제12항에 있어서, 복합제로서 사용하고, 20~80 중량%의 충전제를 포함하는 치과용 수복 재료.

**청구항 15**

제1항 또는 제2항에 정의된 화학식 II의 화합물을 치과용 수복 재료의 제조에 사용하는 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 접착제 또는 시멘트의 제조에 사용하는 방법.

**청구항 17**

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 온디맨드 탈착(DoD) 특성을 갖는 단량체, 및 특히 접착제 및 시멘트를 제조하기 위한 치과용 재료에서 단량체 성분으로서의 이의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 다시 탈착할 수 있는 접착제 접합은 다양한 기술 분야에서 점점 더 중요하다. 자동화된 제조 공정의 관점에서 성분의 탈착, 서브성분이 접착제 접합된 복합 성분의 수선 또는 제품 수명의 종료시 그러한 성분을 재활용할 경우 재료 분리의 간소화가 그 예이다. 접착제 접합의 탈착은 예를 들어 가열에 의해 접착제 접합 층의 강도를 유의적으로 감소시킴으로써 필요시마다 실현될 수 있다.

[0003] 따라서, DE 제198 32 629호 A1에는 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 에폭시 수지를 기초로 하는 가역적 접착제 접합을 형성하는 접착제 시스템으로서, 추가 성분은 접착제 성분의 분해가 일어나도록 에너지를 도입시킴으로써 활성화될 수 있는 접착제 시스템이 기술된다. 예를 들면, 접착제 수지의 분해를 초래하는 유기 염기 또는 산은 열 또는 복사 에너지를 도입시킴으로써 차단된 전구체로부터 방출될 수 있다.

[0004] WO 제2010/128042호 A1에는 일반적인 접착제 매트릭스 및 미립자 팽창 재료, 예컨대 아조디카르본아미드 등으로 이루어진 항공기 또는 자동차 구성물의 탈착가능한 접착제 접합을 위한 산업용 접착제 조성물이 기술된다. 상기 성분은 접착제 접합을 적어도 팽창 재료의 팽창 온도로 가열함으로써 탈착된다.

[0005] 치과 분야에서, 접착제 접합의 탈착은, 성공적인 교정 후 치아 에나멜의 손상 없이 치아 표면에 접착제 접합시켜 부정교합을 교정하는 브라켓(bracket)을 다시 제거해야 하는 치과교정술에 있어 특히 중요하다. 게다가, 기계적으로 제거가 어려운 고강도 세라믹 수복물(restoration) 또는 크라운의 수선 또는 완전한 교체의 경우, 쉽게 연화되거나 또는 분리될 수 있는 시멘트 접합이 유리할 것이다.

[0006] 치과교정 분야와 관련하여, US 제2007/0142498호 A1에는 열적으로 조절가능한 첨가제, 예컨대 열가소성 중합체 등을 함유하는 치과용 조성물이 기술된다.

[0007] US 제2007/0142497호 A1에는 산 불안정성 3차 카르보네이트 기 및 광산을 갖는 디메타크릴레이트를 기초로 하는 치과용 조성물, 예컨대 트리아릴설포늄 염 등이 기술된다. 이러한 조성물은 가시 범위 내 광으로 적당한

개시제, 예컨대 비스아실 포스핀 옥시드 이르가큐어(Irgacure) 819 등에 의해 광화학적으로 경화되고(광접합) 증가된 온도에서 UV광을 조사함으로써 다시 연화될 수 있다(광열 탈착).

**발명의 내용**

- [0008] 본 발명의 목적은 중합가능하고, 특히 치아 구조 및/또는 치과용 세라믹에 우수한 기재 접착력을 제시하며 열 도입에 의해 기재로부터 탈착되고, 이에 따라 온디맨드 탈착 특성을 갖는 접착제 또는 복합 시멘트를 제조하기에 특히 적당한 접착성 치과용 수복(restorative) 재료를 제공하는 것이다.
- [0009] 이러한 목적은 본 발명에 따라 하기 화학식 I의 열불안정성(thermolabile) 또는 광불안정성(photolabile) 중합 가능한 화합물을 기초로 하는 치과용 수복 재료에 의해 실현된다:
- [0010] [화학식 I]
- [0011]  $[(Z^1)_m-Q^1-X]_k-T-[Y-Q^2-(Z^2)_n]_l$
- [0012] 상기 식에서,
- [0013] T는 열불안정성 또는 광불안정성 기를 나타내고,
- [0014]  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 각 경우에 독립적으로 비닐 기,  $CH_2=CR^1-CO-O-$  및  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ 에서 선택된 중합가능한 기 또는  $-Si(OR)_3$ ,  $-COOH$ ,  $-O-PO(OH)_2$ ,  $-PO(OH)_2$ ,  $-SO_2OH$  및  $-SH$ 에서 선택된 접착성 기를 나타내고, 하나 이상의  $Z^1$  또는  $Z^2$ 는 중합가능한 기이며,
- [0015]  $Q^1$ 는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-$ ,  $-O-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-O-$  또는  $-NR^3-CO-NR^3-$ 이 개재될 수 있는 (m+1)-가 선형 또는 분지형 지방족  $C_1-C_{20}$  라디칼을 나타내고,
- [0016]  $Q^2$ 는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-$ ,  $-O-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-O-$  또는  $-NR^3-CO-NR^3-$ 이 개재될 수 있는 (n+1)-가 선형 또는 분지형 지방족  $C_1-C_{20}$  라디칼을 나타내며,
- [0017] X 및 Y는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-$ ,  $-O-CO-NR^3-$ ,  $-NR^3-CO-O-$  또는  $-NR^3-CO-NR^3-$ 을 나타내고,
- [0018] R,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각 경우에 독립적으로 H 또는  $C_1-C_7$  알킬 라디칼을 나타내며
- [0019] k, l, m 및 n은 각 경우에 독립적으로 1, 2 또는 3이다.
- [0020] 구체예에서, 하나 이상의  $Z^1$  또는  $Z^2$ 는 중합가능한 기이고 하나 이상의  $Z^1$  또는  $Z^2$ 는 접착성 기이다. 이러한 문맥에서  $Z^1$  및  $Z^2$  중 하나가 중합가능한 기를 나타내고  $Z^1$  및  $Z^2$  중 다른 하나가 접착성 기를 나타내는 상기 화학식 I의 화합물이 바람직하다. 또다른 구체예에서,  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 둘다 중합가능한 기를 나타낸다.
- [0021] 라디칼이 기, 예컨대  $-O-$  등이 개재될 수 있다는 표시는, 기가 라디칼의 탄소쇄에 삽입되는 것, 즉 양측 상에 탄소 원자로 경계를 이룬다는 것을 이해할 것이다. 따라서 이러한 기의 갯수는 탄소 원자의 갯수보다 적어도 1 개 미만이고 그 기는 말단에 존재할 수 없다. 본 발명에 따르면, 지정된 기가 개재되지 않은 라디칼이 바람직하다.
- [0022] 본 발명에 따르면, 화학적 원자가 이론에 적합한 화합물만이 고려된다.
- [0023] 각 경우에 서로 독립적으로
- [0024]  $Z^1$  및  $Z^2$  중 하나는 각 경우에 독립적으로  $CH_2=CR^1-CO-O-$  및  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ 에서 선택된 중합가능한 기를 나타내고  $Z^1$  및  $Z^2$  중 나머지 하나는 각 경우에 독립적으로  $CH_2=CR^1-CO-O-$  및  $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$ 에서 선택된 중합가능한 기 또는 바람직하게는  $-Si(OR)_3$ ,  $-COOH$ ,  $-O-PO(OH)_2$ ,  $-PO(OH)_2$ ,  $-SO_2OH$  및  $-SH$ 에서 선택된 접착성 기를

나타내고,

- [0025]  $Q^1$ 는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>-, 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-가 개재될 수 있는 (m+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 라디칼을 나타내고,
- [0026]  $Q^2$ 는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-가 개재될 수 있는 (n+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 라디칼을 나타내고,
- [0027] X 및 Y는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-를 나타내고,
- [0028] R은 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,
- [0029] R<sup>1</sup>은 각 경우에 독립적으로 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,
- [0030] R<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,
- [0031] R<sup>3</sup>은 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고/이거나,
- [0032] k, l, m 및 n은 각 경우에 독립적으로 1 또는 2인 화학식 I의 이러한 화합물이 특히 바람직하다.
- [0033] 모든 변수가 각각 상기 정의된 바람직한 의미 중 하나를 갖는 화합물이 특히 바람직하다.
- [0034] 바람직한 구체예에서, T는 열불안정성 기이다.
- [0035] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 비닐 기, CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기 또는 -O-PO(OH)<sub>2</sub>, -PO(OH)<sub>2</sub> 및 -SO<sub>2</sub>OH에서 선택된 산 기를 나타내고, 여기서 하나 이상의 Z<sup>1</sup> 또는 Z<sup>2</sup>는 중합가능한 기이고 하나 이상의 Z<sup>1</sup> 또는 Z<sup>2</sup>는 산 기이고,
- [0036]  $Q^1$ 은 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-가 개재될 수 있는 (m+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 라디칼을 나타내고,
- [0037]  $Q^2$ 는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-가 개재될 수 있는 (n+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 라디칼을 나타내고,
- [0038] X 및 Y는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-를 나타내고,
- [0039] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각 경우에 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬 라디칼을 나타내고,
- [0040] k, l, m 및 n은 각 경우에 독립적으로 1, 2 또는 3인 화학식 I의 이러한 화합물이 문맥상 바람직하다.
- [0041] 이러한 문맥에서 화학식 I의 이러한 화합물은 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 하나가 중합가능한 기를 나타내고 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 나머지 하나가 산 기를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0042] 각 경우에 서로 독립적으로
- [0043] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 하나는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기를 나타내고 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 나머지 하나는 각 경우에 독립적으로 -O-PO(OH)<sub>2</sub> 및 -PO(OH)<sub>2</sub> 및 -SO<sub>2</sub>OH에서 선택된 산 기를 나타내고,
- [0044]  $Q^1$ 은 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-가 개재될 수 있는 (m+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 라디칼을 나타내고,

[0045]  $Q^2$ 는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-가 개재될 수 있는 (n+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 라디칼을 나타내고,

[0046] X 및 Y는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-를 나타내고,

[0047] R<sup>1</sup>은 각 경우에 독립적으로 H 또는 CH<sup>3</sup>이고,

[0048] R<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

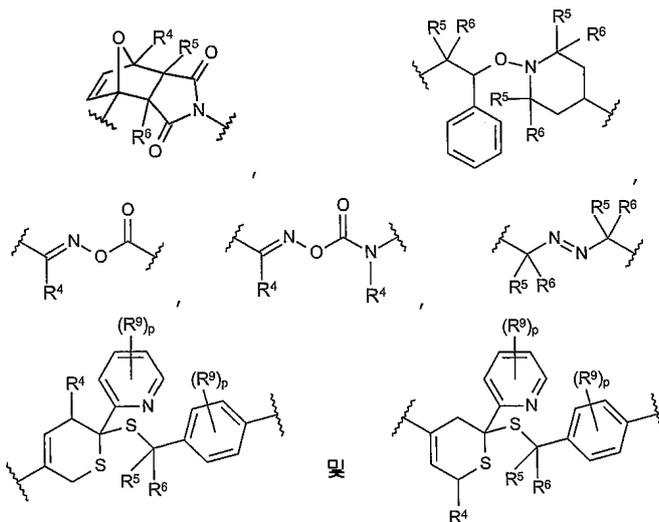
[0049] R<sup>3</sup>은 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고/이거나,

[0050] k, l, m 및 n은 각 경우에 독립적으로 1 또는 2인 화학식 I의 이러한 화합물이 문맥상 특히 바람직하다.

[0051] 모든 변수가 각각 상기 정의된 바람직한 의미 중 하나를 갖는 화합물이 특히 바람직하다.

[0052] 적당한 열불안정성 기는 자체 기술 분야에 공지되어 있다. 이것은 본 발명에 따라 하나 이상의 열불안정성 공유 결합을 함유한다는 점을 특징으로 한다. 열불안정성 공유 결합을 갖는 바람직한 열불안정성 기는 열불안정성 알콕시아민, 옥심-에스테르, 옥심-우레탄 또는 아조 기뿐만 아니라 열불안정성 고리화첨가(cycloaddition) 부가물, 예컨대 디일스-알더(Diels-Alder) 부가물, 헤테로-디일스-알더 부가물을 포함한다. 열불안정성 기의 예는 또한 문헌[R. J. Wojtecki et al., *Nature Materials* 2011, 10, 14-27]에 기술되어 있다.

[0053] 특히, T는



[0054]

[0055] 로 이루어진 군에서 선택된 열불안정성 기인 화학식 I의 이러한 화합물이 바람직하다:

[0056] 상기 식에서,

[0057] R<sup>4</sup>는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 라디칼이고,

[0058] R<sup>5</sup>는 H, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 라디칼, F 또는 CN이고,

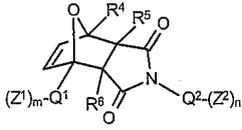
[0059] R<sup>6</sup>은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 라디칼, F 또는 CN이고,

[0060] R<sup>9</sup>는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub> 또는 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고

[0061] p는 각 경우에 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이다.

[0062] 본 발명에 따르면, 화학식 I의 열불안정성 중합가능한 화합물이 화학식 II의 디일스-알더 부가물인 치과용 재료가 특히 바람직하다:

[0063] [화학식 II]



[0064]

[0065] 상기 식에서, 제시된 변수는 상기 정의된 의미를 갖는다. 본 발명에 따르면, 화학식 II는 순수한 엑소 생성물 또는 순수한 엔도 생성물 및 엑소와 엔도 생성물의 혼합물을 포함한다.

[0066] 이러한 문맥에서 각 경우에 서로 독립적으로

[0067] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 하나는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기를 나타내고 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 나머지 하나는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기 또는 바람직하게는 -Si(OR)<sub>3</sub>, -COOH, -O-PO(OH)<sub>2</sub>, -PO(OH)<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>OH 및 -SH에서 선택된 접착성 기를 나타내고,

[0068] Q<sup>1</sup>은 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-, -O-CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-O- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-이 개재될 수 있는 (m+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 라디칼, 특히 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 라디칼, 특히 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 라디칼을 나타내고,

[0069] Q<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-, -O-CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-O- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-이 개재될 수 있는 (n+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 라디칼, 특히 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 라디칼, 특히 바람직하게는 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 라디칼을 나타내고,

[0070] R은 각 경우에 독립적으로 CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

[0071] R<sup>1</sup>은 각 경우에 독립적으로 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,

[0072] R<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

[0073] R<sup>3</sup>은 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

[0074] R<sup>4</sup>는 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

[0075] R<sup>5</sup>은 H, F 또는 CN, 특히 H이고,

[0076] R<sup>6</sup>은 H, F 또는 CN, 특히 H이고/이거나

[0077] m 및 n은 각 경우에 독립적으로 1 또는 2인 화학식 II의 이러한 화합물이 바람직하다.

[0078] 각 경우에 서로 독립적으로

[0079] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 하나는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기를 나타내고 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 나머지 하나는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기 또는 바람직하게는 -Si(OR)<sub>3</sub>, -O-PO(OH)<sub>2</sub>, -PO(OH)<sub>2</sub> 및 -SH에서 선택된 접착성 기를 나타내고,

[0080] Q<sup>1</sup>은 메틸렌 또는 에틸렌 라디칼을 나타내고,

[0081] Q<sup>2</sup>는 에틸렌 또는 프로필렌 라디칼을 나타내고,

[0082] R은 각 경우에 독립적으로 CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

[0083] R<sup>1</sup>은 각 경우에 독립적으로 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,

[0084] R<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

[0085] R<sup>3</sup>은 각 경우에 독립적으로 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

[0086] R<sup>4</sup>는 H, CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

[0087] R<sup>5</sup>는 H, F 또는 CN, 특히 H이고,

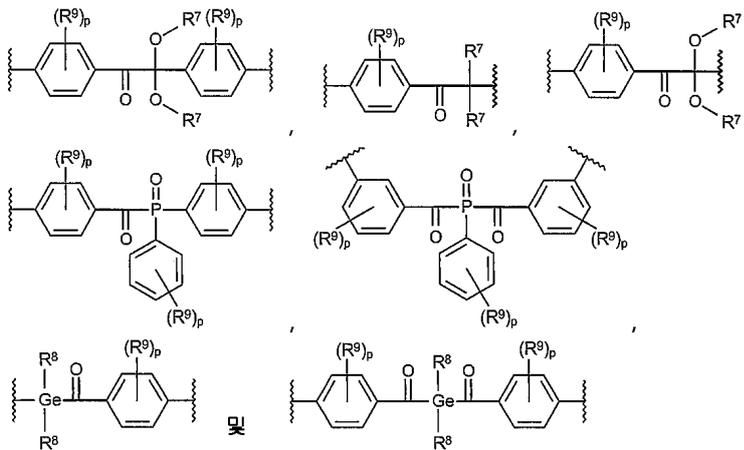
[0088] R<sup>6</sup>은 H, F 또는 CN, 특히 H이고/이거나,

[0089] m 및 n은 각 경우에 1인 화학식 II의 화합물이 특히 바람직하다.

[0090] 모든 변수가 각각 상기 정의된 바람직한 의미 중 하나를 갖는 화합물이 특히 바람직하다.

[0091] 또다른 구체예에서, T는 광불안정성 기이다. 적당한 광불안정성 기는 자체 기술 분야에 공지되어 있다. 이것은 통상 하나 이상의 광불안정성 공유 결합을 함유한다는 점을 특징으로 한다. 광불안정성 공유 결합을 갖는 바람직한 광불안정성 기는 벤조인 에테르, 옥시알킬페닐아세토페논, 디알킬옥시아세토페논, 벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 디벤조일페닐포스핀 옥사이드, 디알킬벤조일 및 디알킬디벤조일 게르마늄 유도체를 포함한다.

[0092] 특히, T가



[0093]

[0094] 로 이루어진 군에서 선택된 광불안정성 기인 화학식 I의 이러한 화합물이 바람직하다:

[0095] 상기 식에서,

[0096] R<sup>7</sup>은 각 경우에 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 라디칼을 나타내고,

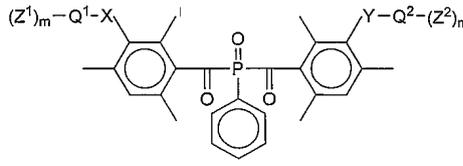
[0097] R<sup>8</sup>은 각 경우에 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬 라디칼을 나타내고,

[0098] R<sup>9</sup>는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub> 또는 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고

[0099] p는 각 경우에 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이다.

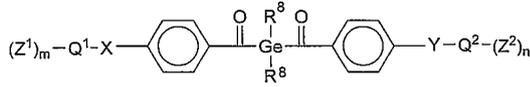
[0100] 본 발명에 따르면, 화학식 I의 광불안정성 중합가능한 화합물이 화학식 III의 디벤조일페닐포스핀 옥사이드 또는 화학식 IV의 디알킬디벤조일 게르마늄 유도체인 치과용 재료가 특히 바람직하다:

[0101] [화학식 III]



[0102]

[0103] [화학식 IV]



[0104]

[0105] 상기 식에서, 제시된 변수는 상기 정의된 의미를 갖는다.

[0106] 이러한 문맥에서, 각 경우에 서로 독립적으로

[0107] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 하나는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기를 나타내고 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 나머지 하나는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기 또는 바람직하게는 -Si(OR)<sub>3</sub>, -O-PO(OH)<sub>2</sub>, -PO(OH)<sub>2</sub> 및 -SH에서 선택된 접착성 기를 나타내고,

[0108] Q<sup>1</sup>은 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-, -O-CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-O- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-이 개재될 수 있는 (m+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 라디칼, 특히 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 라디칼, 특히 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 라디칼을 나타내고,

[0109] Q<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-, -O-CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-O- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-이 개재될 수 있는 (n+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 라디칼, 특히 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 라디칼, 특히 바람직하게는 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 라디칼을 나타내고,

[0110] X 및 Y는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-, -O-CO-NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-CO-O- 또는 -NR<sup>3</sup>-CO-NR<sup>3</sup>-을 나타내고,

[0111] R은 각 경우에 독립적으로 CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

[0112] R<sup>8</sup>은 각 경우에 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 라디칼을 나타내고,

[0113] m 및 n은 각 경우에 독립적으로 1 또는 2인 화학식 III 및 IV의 이러한 화합물이 바람직하다.

[0114] 각 경우에 서로 독립적으로

[0115] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 하나는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기를 나타내고 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup> 중 나머지 하나는 각 경우에 독립적으로 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-O- 및 CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-CO-NR<sup>2</sup>-에서 선택된 중합가능한 기 또는 바람직하게는 -Si(OR)<sub>3</sub>, -O-PO(OH)<sub>2</sub>, -PO(OH)<sub>2</sub> 및 -SH에서 선택된 접착성 기를 나타내고,

[0116] Q<sup>1</sup>은 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O- 또는 -O-CO-가 개재될 수 있는 (m+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 라디칼, 특히 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 라디칼, 특히 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 라디칼을 나타내고,

[0117] Q<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O- 또는 -O-CO-가 개재될 수 있는 (n+1)-가 선형 또는 분지형 지방족 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 라디칼, 특히 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 라디칼, 특히 바람직하게는 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 라디칼을 나타내고,

[0118] X 및 Y는 각 경우에 독립적으로 부재하거나 또는 -O-, -CO-O- 또는 -O-CO-를 나타내고,

[0119] R은 각 경우에 독립적으로 CH<sub>3</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>이고,

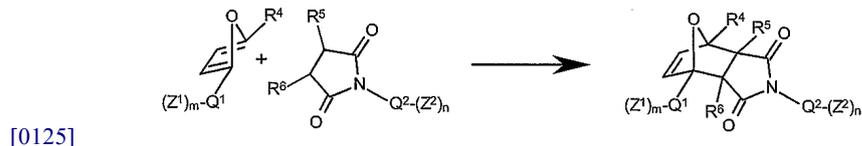
[0120] R<sup>8</sup>은 각 경우에 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 라디칼을 나타내고,

[0121] m 및 n은 각 경우에 1인 화학식 III 및 IV의 화합물이 특히 바람직하다.

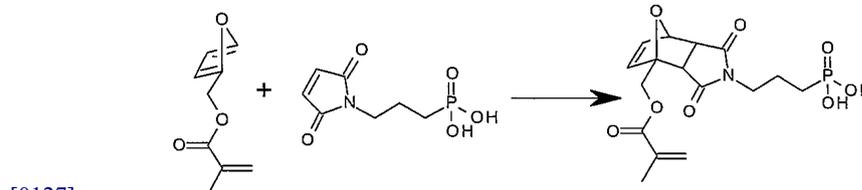
[0122] 모든 변수가 각각 상기 정의된 바람직한 의미 중 하나를 갖는 화합물이 특히 바람직하다.

[0123] 놀랍게도 화학식 I의 하나 이상의 열불안정성 및/또는 하나의 광불안정성 중합가능한 화합물, 바람직하게는 화학식 II의 하나 이상의 열불안정성 중합가능한 화합물 및/또는 화학식 III 또는 IV의 광불안정성 중합가능한 화합물을 포함하는 본 발명에 따른 치과용 수복 재료는 중합 후 한편으로는 치아 구조 및 치과용 세라믹에 대해 탁월한 접착력뿐만 아니라 탁월한 기계적 특성을 나타내고 다른 한편으로는 열 도입에 의해 (열불안정성 접합) 또는 UV 광 또는 가시광 조사에 의해 (광불안정성 접합) 기재로부터 쉽게 탈착될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0124] 화학식 II의 중합가능한 디일스-알더 부가물은 쉽게 제조될 수 있다. 예를 들면, 적절하게 작용기화된 푸란 유도체를, 적절하게 N-작용기화된 말레인이미드와 디일스-알더 반응에 관용적인 반응 조건 하에, 특히 80~120℃에서, 예를 들어 방향족 용매 중에서 반응시키고, 경우에 따라 중합 억제제(예, 문헌[team of authors, Organikum, Wiley-VCH, 21<sup>st</sup> ed., Weinheim etc. 2001, 330 et seq.])뿐만 아니라 적당한 촉매(예, 브렌스테드 또는 루이스 산)의 첨가를 동반함으로써 상응한 중합가능한 디일스-알더 부가물을 형성할 수 있다:



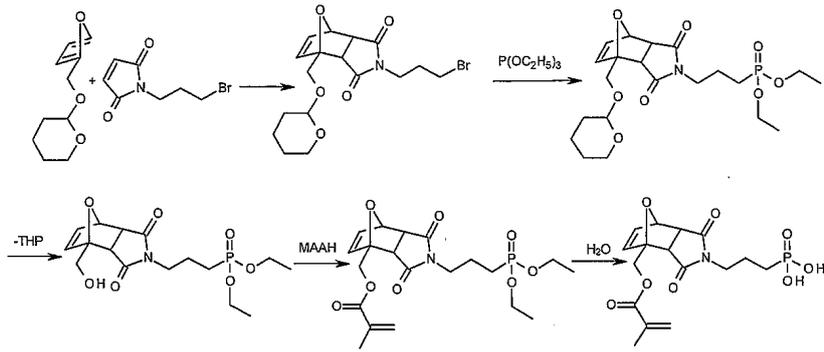
[0126] 특정예: 피푸릴 메타크릴레이트( $Z^1 = CH_2=CR^1-CO-O-$ ,  $Q^1 = -CH_2-$ ,  $R^1 = CH_3$ ,  $R^4 = H$  및  $m = 1$ ) 및 N-[3-(디히드록시포스포릴)프로필]-말레인이미드( $Z^2 = -PO(OH)_2$ ,  $Q^2 = -(CH_2)_3-$ ,  $R^5$  및  $R^6 = H$  및  $n = 1$ )의 디일스-알더 반응:



[0128] 중합가능한 또는 강산성 기로 작용기화된 푸란 유도체의 합성에 적당한 출발 재료는 구입 가능한 것, 예컨대 피푸랄, 피푸릴 알콜 또는 피로복산(예, 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed., Vol. A 12, VCH, Weinheim etc. 1989, page 119 et seq.])이다. 치환된 푸란 유도체는, 예를 들어 상응한 1,4-디케토 화합물을 가열함으로써 파알-노르(Paal-Knorr) 합성에 의해 제조될 수 있다(예, 문헌[W. Walter, W. Francke, Beyer-Walter Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart and Leipzig 2004, 24<sup>th</sup> ed., page 769]). 중합가능한 또는 강산성 기로 작용기화된 말레인이미드는 말레산 무수물과 상응하게 작용기화된 아민을 반응시킴으로써 가장 쉽게 제조될 수 있다.

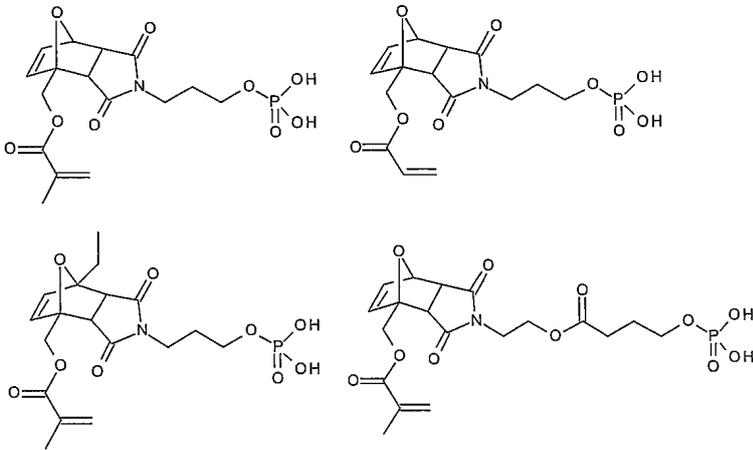
[0129] 화학식 II의 디일스-알더 부가물의 합성 절차는 또한 단계별일 수 있는데, 우선 적절하게 작용기화된 말레인이미드 및 푸란 유도체로부터 적당한 디일스-알더 부가물을 제조하고 나중에 중합가능한 또는 강산성 산 기만을 도입하는데, 여기서 합성은 경우에 따라 보호기를 사용하여 수행된다. 예를 들면, 상기 나열된 디일스-알더 부가물은 예컨대 또한 우선 예컨대 테트라히드로피라닐(THP) 기로 보호되는 피푸릴 알콜을 N-(3-브로모프로필)말레인이미드를 갖는 디일스-알더 부가물로 전환시키도록 중합가능한 메타크릴레이트 기 및 강산성 포스포산 기에 의해 제조될 수 있다. 디일스-알더 부가물과 예를 들어 트리에틸 포스피트(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)의 반응으로 예컨대 미카엘리스-아르부조프(Michaelis-Arbuzov) 반응을 통한 포스포산 기의 도입 후, THP 보호기는 분해될 수 있고, 형성된 OH 기는 예를 들어 메타크릴산 무수물(MAAH)에 의해 메타크릴레이트화될 수 있고 최종적으로 포스포산 기가

가수분해 방출될 수 있다:

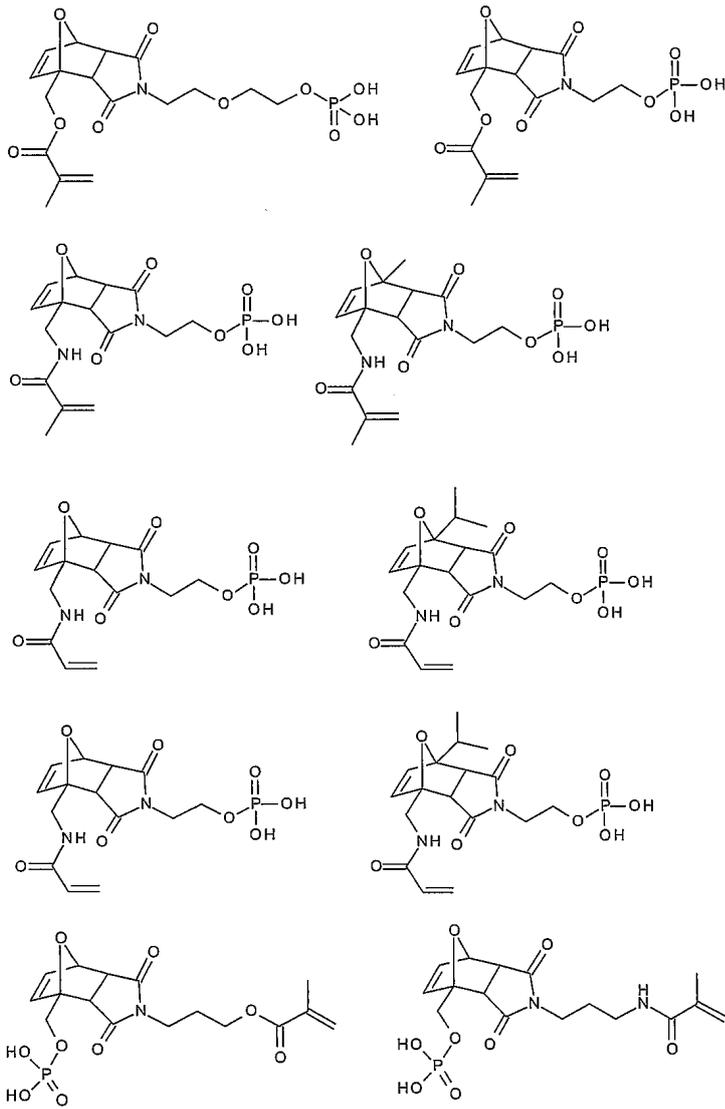


[0130]

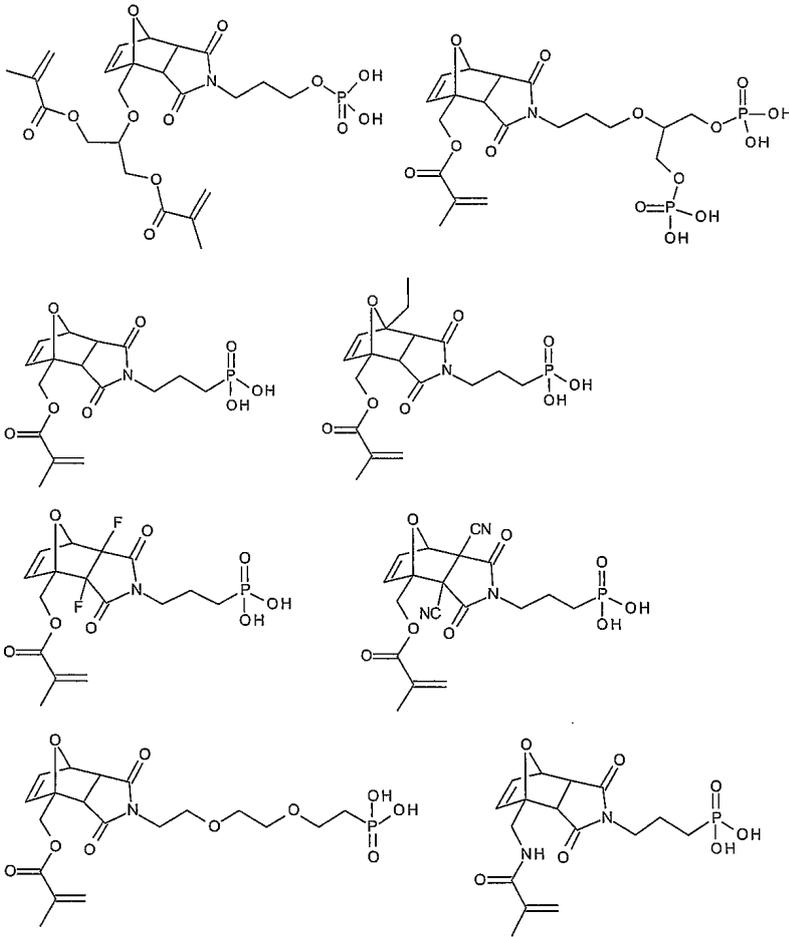
[0131] 본 발명에 따른 화학식 II의 열불안정성 디일스-알더 부가물의 예는 다음과 같다:



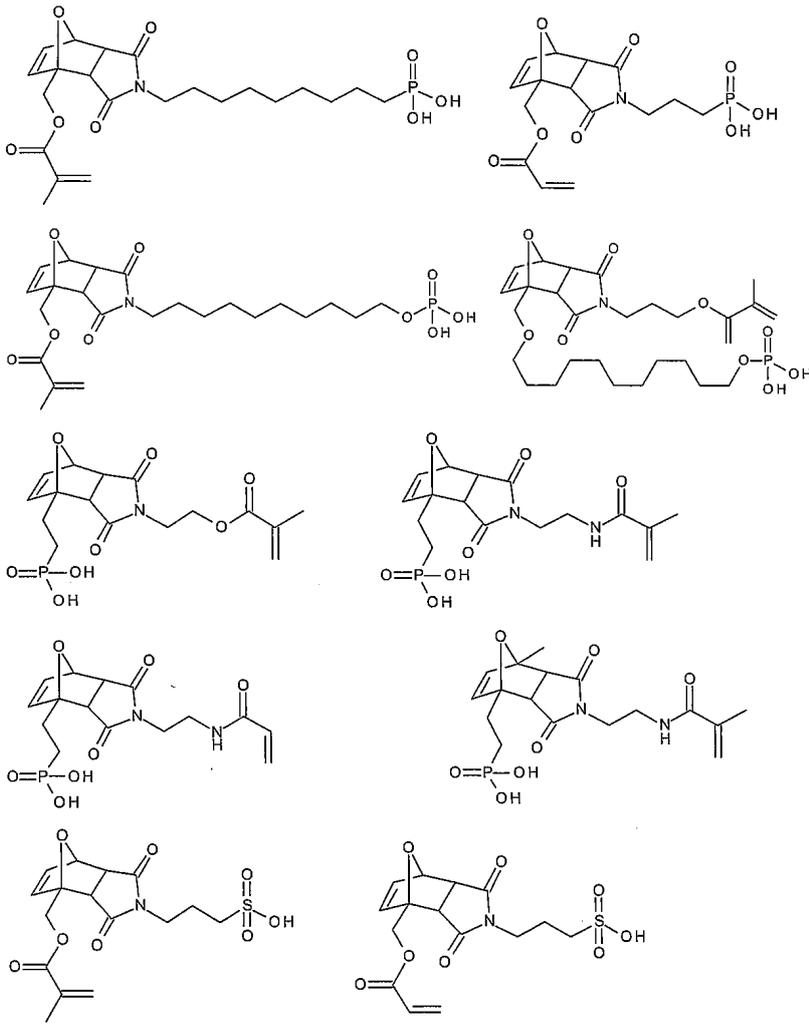
[0132]



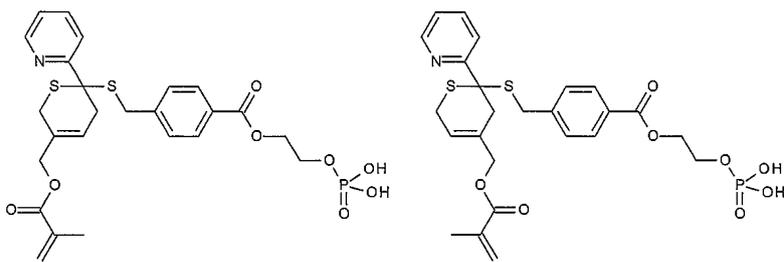
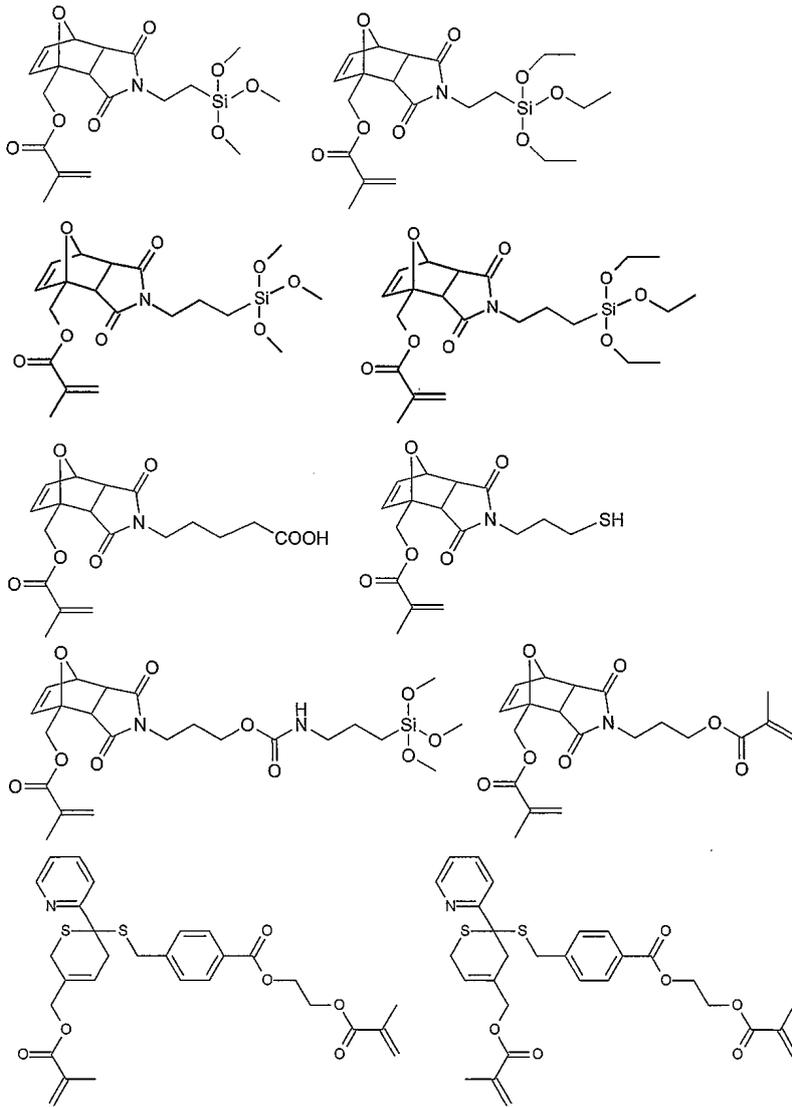
[0133]



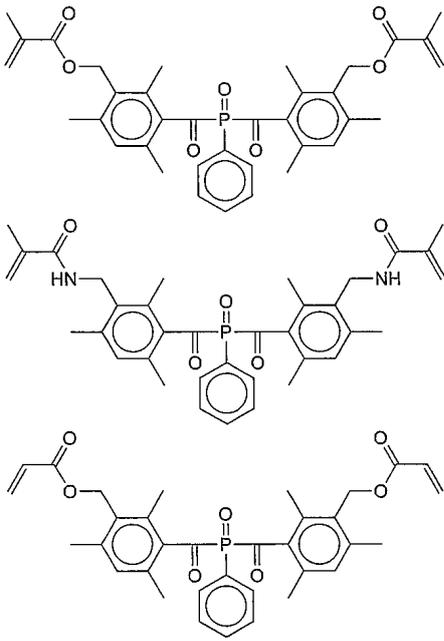
[0134]



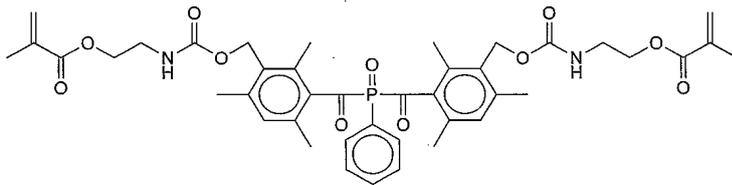
[0135]



[0138] 본 발명에 따른 화학식 III의 광불안정성 디벤조일페닐포스핀 옥시드의 예는 다음과 같다:

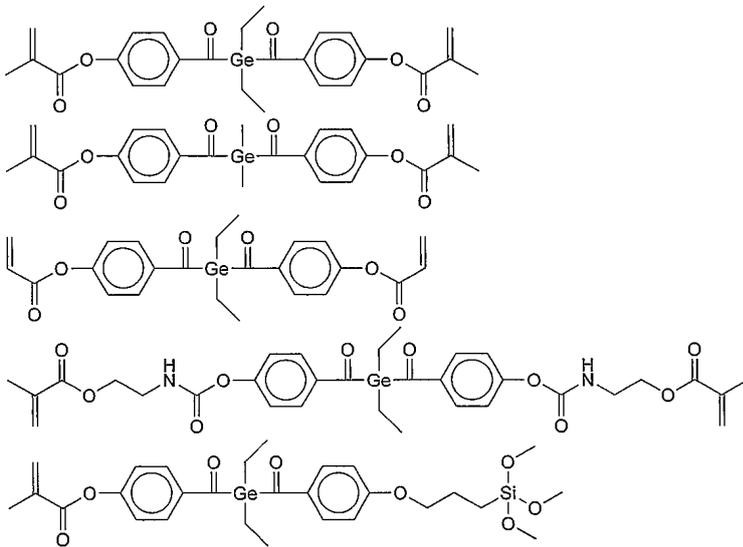


[0139]



[0140]

[0141] 본 발명에 따른 화학식 IV의 광불안정성 디알킬디벤조일 게르마늄 유도체는 다음과 같다:



[0142]

[0143] 본 발명에 따른 치과용 재료는 바람직하게는 화학식 I의 열불안정성 또는 광불안정성 중합가능한 화합물 이외에 하나 이상의 추가 라디칼 중합가능한 단량체(공단량체), 특히 단작용성 또는 다작용성 (메타)아크릴산 유도체를 포함한다. 단작용성 (메타)아크릴산 유도체란 하나의 (메타)아크릴산 기를 갖는 화합물을 의미하고, 다작용성 (메타)아크릴산 유도체란 둘 이상의, 바람직하게는 2~4개의 (메타)아크릴산 기를 갖는 화합물을 의미한다. 다작용성 단량체는 가교결합 효과를 갖는다.

[0144] 본 발명에 따른 바람직한 단작용성 또는 다작용성 (메타)아크릴산 유도체는 메틸, 에틸, 히드록시에틸, 부틸,

벤질, 테트라히드로퍼푸릴 또는 이소보르닐 (메타)아크릴레이트, 비스페놀-A-디(메타)아크릴레이트, 비스-GMA(메타크릴산 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르의 부가 생성물), UDMA (2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA) 및 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트의 부가 생성물), 디-, 트리- 또는 테트라-에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 글리세롤 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디(메타)아크릴레이트 및 1,12-도데칸디올 디(메타)아크릴레이트이다.

[0145] 특히 바람직한 단작용성 또는 다작용성 (메타)아크릴산 유도체는 N-비닐피롤리돈 및 알릴 에테르뿐만 아니라 N-일치환 또는 이치환된 아크릴아미드, 예컨대 N-에틸아크릴아미드, N,N-디메타크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)아크릴아미드 또는 N-메틸-N-(2-히드록시에틸)아크릴아미드, N-일치환된 메타크릴아미드, 예컨대 N-에틸메타크릴아미드 또는 N-(2-히드록시에틸)메타크릴아미드이다. 이러한 단량체는 높은 가수분해 안정성을 특징으로 하고 비교적 낮은 점도로 인해 희석성 단량체로서 특히 적당하다.

[0146] 높은 가수분해 안정성을 갖는 바람직한 다작용성 (메타)아크릴산 유도체는 가교결합성 피롤리돈, 예컨대 1,6-비스(3-비닐-2-피롤리돈일)-헥산, 비스아크릴아미드, 예컨대 메틸렌 또는 에틸렌 비스아크릴아미드 및 비스(메타)아크릴아미드, 예컨대 N,N'-디에틸-1,3-비스(아크릴아미도)-프로판, 1,3-비스(메타크릴아미도)-프로판, 1,4-비스(아크릴아미도)-부탄 또는 1,4-비스(아크릴로일)-피페라진이고, 이는 상응한 디아민과 (메타)아크릴산 클로라이드를 반응시킴으로써 합성될 수 있다.

[0147] 열불안정성 가교결합성 단량체는 본 발명에 따라 또한 공단량체로서 특히 적당하다. 열불안정성 가교결합성 단량체는 2개의 중합가능한 기 사이에 하나 이상의 열불안정성 기를 갖는다. 그 예로는 2개의 (메타)아크릴 기 사이에 한 이상의 열불안정성 기를 갖는 다작용성 (메타)아크릴레이트 또는 (메타)아크릴아미드가 있다. 원칙적으로, 열불안정성 기로서 고려되는 것은 화학식 I의 화합물에 대해 상기 정의된 것과 동일한 기, 특히 열불안정성 알콕시아민, 옥심-에스테르, 옥심-우레탄 또는 아조 기뿐만 아니라 열불안정성 고리화첨가 부가물, 예컨대 디일스-알더 부가물, 헥테로-디일스-알더 부가물이다. 그 예로는 디- 또는 트리-이소시아네이트와 1-히드록시메틸아크릴계 에스테르, 예컨대 1-히드록시메틸 에틸 아크릴레이트 또는 β-케토 에스테르(메타)아크릴레이트, 예컨대 2-아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트의 화학량론적 반응에 의해 얻어진 생성물뿐만 아니라 퍼푸릴 메타크릴레이트 및 N-(3-(메타크릴로일옥시)프로필)-말레인아미드 유래의 디일스-알더 부가물, 예컨대 디일스-알더 부가물, N-히드록시-(메타)아크릴아미드와 디- 또는 트리-이소시아네이트, 예컨대 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트(HDI), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트 또는 HDI 삼량체의 반응 생성물이 있다. 기체-방출성 열불안정성 가교결합성 단량체가 또한 특히 적당하다. 그 예로는 아조비스(4-시아노발레르산)과 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트 또는 히드록시프로필 (메타)아크릴레이트 또는 N-(히드록시알킬) (메타)아크릴아미드, 예컨대 N-(5-히드록시헵틸) 메타크릴아미드 또는 N-메틸-N-(2-히드록시에틸)아크릴아미드의 에스테르화 생성물이 있다.

[0148] 화학식 I의 열불안정성 또는 광불안정성 중합가능한 화합물, 및 경우에 따라 상기 지정된 공단량체 이외에, 본 발명에 따른 치과용 수복 재료는 또한 바람직하게는 라디칼 중합가능한, 산 기 함유 단량체(접착성 단량체)를 포함할 수 있다. 바람직한 산 기는 카르복실산 기, 포스폰산 기, 인산 기 및 설펜산 기이다.

[0149] 중합가능한 카르복실산을 갖는 바람직한 단량체는 말레산, 아크릴산, 메타크릴산, 2-(히드록시메틸)아크릴산, 4-(메타)아크릴로일옥시에틸트리멜리트산 무수물, 10-메타크릴로일옥시데실말론산, N-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로필)-N-페닐글리신 및 4-비닐벤조산이다.

[0150] 중합가능한 포스폰산 기를 갖는 바람직한 단량체는 비닐 포스폰산, 4-비닐페닐 포스폰산, 4-비닐벤질 포스폰산, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스폰산, 2-메타크릴아미도에틸 포스폰산, 4-메타크릴아미도-4-메틸-펜틸 포스폰산, 2-[4-(디히드록시포스포릴)-2-옥사-부틸]-아크릴산, 2-[4-(디히드록시포스포릴)-2-옥사-부틸]-아크릴산 에틸 및 -2,4,6-트리메틸페닐 에스테르이다.

[0151] 중합가능한 인산 기를 갖는 바람직한 단량체는 2-메타크릴로일옥시프로필 모노- 또는 디-히드로젠 포스페이트, 2-메타크릴로일옥시에틸 모노- 또는 디-히드로젠 포스페이트, 2-메타크릴로일옥시에틸페닐 히드로젠 포스페이트, 디펜타에리트리톨펜타메타크릴로일옥시 포스페이트, 10-메타크릴로일옥시데실 디히드로젠 포스페이트, 인산 모노-(1-아크릴로일-피페리딘-4-일)-에스테르, 6-(메타크릴아미도)헥실 디히드로젠 포스페이트 및 1,3-비스-(N-아크릴로일-N-프로필-아미노)-프로판-2-일-디히드로젠 포스페이트이다.

[0152] 중합가능한 설펜산 기를 갖는 바람직한 단량체는 비닐설펜산, 4-비닐페닐설펜산 및 3-(메타크릴아미도)프로필설펜산

폰산이다.

- [0153] 바람직하게는, 상기 지정된 단량체의 혼합물을 사용한다. 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로, 바람직한 단량체 혼합물은
- [0154] 1~90 중량%, 바람직하게는 5~80 중량%, 특히 바람직하게는 5~70 중량%의 화학식 I의 화합물, 특히 화학식 II, III 및/또는 IV의 화합물,
- [0155] 0~70 중량%, 바람직하게는 1~60 중량%, 특히 바람직하게는 5~50 중량%, 특히 바람직하게는 10~30 중량%의 공단량체, 특히 모노- 및/또는 다작용성 (메타)아크릴레이트,
- [0156] 0~70 중량%, 바람직하게는 1~60 중량%, 특히 바람직하게는 5~50 중량%의 열불안정성 가교결합성 단량체, 및
- [0157] 0~40 중량%, 바람직하게는 1~30 중량%, 특히 바람직하게는 5~20 중량%의 접착성 단량체를 포함한다.
- [0158]
- [0159] 특히 바람직한 단량체 혼합물은 (각 경우에 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로) 하기 표에 제시된 바와 같다:

성분 (중량%)	A	B	C	D	E	F
화학식 I, 특히 화학식 II, III 및/또는 IV의 화합물	1-90	5-80	5-70	5-70	5-70	5-70
공단량체, 특히 단작용성 및/또는 다작용성 (메타)아크릴레이트	0-70	0-60	1-60	5-60	5-50	0-30
열불안정성 가교결합성 단량체	0-70	0-50	0-50	5-50	5-50	5-50
접착성 단량체	0-40	0-30	0-30	0-20	0-20	0-30

- [0160]
- [0161] 더하여, 본 발명에 따른 치과용 수복 재료는 바람직하게는 또한 라디칼 중합을 위한 개시제를 포함한다.
- [0162] 바람직하게는, 벤조페논, 벤조인 및 이의 유도체 또는  $\alpha$ -디케톤 또는 이의 유도체, 예컨대 9,10-페난트렌퀴논, 1-페닐-프로판-1,2-디온, 디아세틸 또는 4,4'-디클로로벤질은, 특히 화학식 I의 열불안정성 화합물의 경우 라디칼 광중합을 개시하는 데 사용된다. 환원제로서 캄포르퀴논 및 2,2-디메톡시-2-페닐-아세트페논이 특히 바람직하게 사용되며, 아민과 조합된  $\alpha$ -디케톤, 예컨대 4-(디메틸아미노)-벤조에이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸-sym.-크실리딘 또는 트리에탄올아민이 특히 바람직하다. 노리쉬(Norrish)형 I 광개시제, 특히 아실 또는 비스아실포스핀 옥시드, 모노아실트리알킬- 또는 디아실디알킬-게르마늄 화합물, 예컨대 벤조일 트리메틸게르마늄, 디벤조일디에틸게르마늄 또는 비스-(4-메톡시벤조일)디에틸게르마늄이 또한 특히 적당하다. 또한 상이한 광개시제의 혼합물, 예컨대 캄포르퀴논과 조합된 디벤조일디에틸게르마늄 및 4-디메틸아미노벤조산 에틸 에스테르 등이 사용될 수 있다.
- [0163] 바람직하게는, 산화환원-개시제 조합, 예컨대 벤조일 퍼옥시드와 N,N-디메틸-sym.-크실리딘 또는 N,N-디메틸-p-톨루이딘의 조합 등이, 특히 화학식 I의 광불안정성 화합물의 경우 실온에서 수행되는 중합을 위한 개시제로서 사용된다. 추가적으로, 퍼옥시드 및 환원제, 예컨대 아스코르브산, 바르비투레이트 또는 설펜산 등으로 이루어진 산화환원 시스템이 또한 특히 적당하다.
- [0164] 본 발명에 따른 치과용 수복 재료는 또한 열적 기체-방출성 첨가제를 포함할 수 있다. 적당한 기체-방출성 첨가제는, 예를 들어 아조 화합물, 예컨대 아조디카르보아미드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 또는 2,2'-아조비스(4-시아노펜탄산), N-니트로소 화합물, 히드라지드, 예컨대 벤젠설포닐 히드라지드, 퍼옥시드, 예컨대 디쿠몰 퍼옥시드 또는 아세톤 디카르복실산이다. 이러한 화합물의 예는, 예를 들어 문헌[St. Quinn, *Plastics, Additives & Compounding* 2001, 3, 16-21]에 기술되어 있다. 분해 온도는, 예컨대 아조 화합물의 경우, 치환 패턴에 의해 자체 공지된 방식으로 설정될 수 있다(예, 문헌[D. Braun, R. Jakobi, *Monatshefte Chemie* 1982, 113, 1403-1414]).
- [0165] 추가적으로, 본 발명에 따른 치과용 수복 재료는 방출된 전자기 방사선을 열로 전환할 수 있는 첨가제를 포함할 수 있다. 그러한 소위 방사선-대-열(radiation-to-heat) 전환체는 UV, NIR 또는 IR 방사선, 가시광, 마이크로파 또는 전파 방사선을 열로 전환시켜 열불안정성 기를 분해시킬 수 있는 유기, 무기 또는 유기금속성 물질 또는

혼합 성분이다. 이의 예로는 UV, NIR 또는 IR 방사선을 흡수하는 염료 및 안료가 있다. IR 범위에서 흡수하는 염료의 예는 아조, 메틴, 안트라퀴논 또는 포르피린 염료이다. NIR 방사선을 흡수하는 안료의 예는 안티몬 및 인듐 주석 산화물, 프탈로시아닌 안료, 그을음(soot), Ni 및 Pt 디티올렌 착체이다. UV 범위에서 흡수하는 화합물의 예는 벤조트리아졸, 트리아진, 벤조페논, 시아노아크릴레이트, 살리실산 유도체 및 장애 아민 광 안정화제(HALS)이다. 마이크로파(1~300 GHz) 또는 전파(10 kHz~1 GHz)의 주파수 범위에서 흡수하는 첨가제의 예로는 산화철 적철석( $Fe_2O_3$ ) 또는 자철석( $Fe_3O_4$ )을 포함하는 강자성 세라믹 물질, 소위 페라이트 및 예를 들어 금속 Zn, Mn, 또는 Ni의 추가 산화물이 있고 분말로서 구입 가능한 것이다.

[0166] 본 발명에 따른 치과용 수복 재료는 추가적으로 또한 바람직하게는 기계적 특성을 향상시키거나 또는 점도를 조절하는 유기 또는 무기 충전 입자를 포함한다. 바람직한 무기 미립자 충전제는 산화물, 예컨대  $ZrO_2$  및  $TiO_2$ , 또는 평균 입도가 0.005~2  $\mu m$ , 바람직하게는 0.1~1  $\mu m$ 인  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  및/또는  $TiO_2$ 의 혼합 산화물, 평균 입도가 5~200 nm, 바람직하게는 10~100 nm인 나노미립자 또는 마이크로파인(microfine) 충전제, 예컨대 발열성 규산 또는 침강 실리카, 평균 입도가 0.01~10  $\mu m$ , 바람직하게는 0.1~1  $\mu m$ 인 미니충전제, 예컨대 석영, 유리 세라믹 또는 유리 분말과, 평균 입도가 10~1000 nm, 바람직하게는 100~300 nm인 X-선-불투명 충전제, 예컨대 이테르븀 트리플루오리드 또는 나노미립자 탄탈(V) 옥사이드 또는 바륨 설페이트를 기초로 하는 비정질 구형 재료이다.

[0167] 게다가, 본 발명에 따른 치과용 수복 재료는 예를 들어 안정화제, 향미제, 염료, 살미생물성(microbiocidal) 활성 성분, 플루오리드 이온-방출성 첨가제, 광학 광택제 또는 가스화제뿐만 아니라 추가의 첨가제, 특히 용매, 예컨대 물 또는 에탄올 또는 상응한 용매 혼합물을 포함할 수 있다.

[0168] 하기 성분을 포함하는 화학식 I, 특히 화학식 II, III 및/또는 IV의 열불안정성 또는 광불안정성 중합가능한 화합물을 기초로 하는 치과용 수복 재료가 특히 바람직하다:

[0169] a) 0.1~50 중량%, 특히 1~40 중량%, 바람직하게는 2~30 중량%, 특히 바람직하게는 5~30 중량%의 화학식 I, 특히 화학식 II, III 및/또는 IV의 화합물,

[0170] b) 0.01~10 중량%, 바람직하게는 0.1~3.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.2~2 중량%의 개시제,

[0171] c) 0~80 중량%, 바람직하게는 1~60 중량%, 특히 바람직하게는 5~50 중량%의 공단량체,

[0172] d) 0~30 중량%, 바람직하게는 0.5~15 중량%, 특히 바람직하게는 1~5 중량%의 접착성 단량체,

[0173] e) 0~80 중량%의 충전제,

[0174] f) 0~70 중량%의 용매.

[0175] 바람직한 충전제 함량은 목적하는 용도에 따라 달라진다. 접착제는 바람직하게는 0~20 중량%를 포함하고 시멘트 및 복합체는 바람직하게는 20~80 중량%의 충전제를 포함한다.

[0176] 또한 용매 함량도 동일하게 적용된다. 접착제는 바람직하게는 0~60 중량%, 특히 바람직하게는 1~50 중량%의 용매를 포함한다. 용매로서 물을 포함하는 치과용 재료가 바람직하다. 0~20 중량%, 특히 1~10 중량%의 물을 포함하는 치과용 재료가 특히 바람직하다.

[0177] 본 발명에 따른 치과용 수복 재료의 탈착 특성은 재료의 조성에 의해 목표 방식에 영향을 미칠 수 있다. 특정 목적에 적당한 조성의 조정은 당업자의 일반 상식 및 능력에 속한다. 따라서, 가열에 의한 온디맨드 탈착 능력은 열불안정성 또는 광불안정성 성분, 즉 경우에 따라 열불안정성 가교결합성 단량체 및 기체-방출성 첨가제뿐만 아니라 특히 화학식 I의 열불안정성 또는 광불안정성 중합가능한 화합물의 사용된 농도에 따라 증가한다. 추가적으로, 탈착 특성은 또한 공단량체의 선택에 의해 다양해질 수 있고, 이때 가교결합성 밀도 및 또한 이에 따른 강도 및 탄성 계수는 가교결합성 단량체의 비율에 의해 또는 단작용성 단량체의 첨가에 의해 다양해질 수 있다.

[0178] 화학식 I, 바람직하게는 화학식 II, III 및/또는 IV의 열불안정성 또는 광불안정성 중합가능한 화합물을 기초로 하는 본 발명에 따른 치과용 재료는 특히 예를 들어 브라켓, 크라운 또는 베니어(veneer)를 가역적으로 부착시키는 데 사용될 수 있다. 바람직하게는, 접합은 화학식 I의 열불안정성 또는 광불안정성 중합가능한 화합물을 기초로 하는 재료(접착제 또는 시멘트)를 경화시킴으로써 초기에 형성된다. 탈착시키기 위해서는, 접착제 접합된 부분을 간단히 열불안정성 접합의 분해가 시작되는 온도보다 높은 온도로 가열하거나 또는 적당한 파장의 광으로 조사하여야 한다. 목적하는 에너지의 도입은 예를 들어 IR 방사선원 또는 레이저를 통해 실시할 수 있다. 더하여, 강자성 입자, 예컨대 강자성 나노입자 등이 본 발명에 따른 치과용 재료에 혼입되는 경우 교번 자기장

의 작용에 의해 유도 가열이 실현될 수 있다.

[0179] 본 발명의 목적은 또한 치과용 수복 재료, 바람직하게는 접착제 또는 시멘트, 특히 바람직하게는 자기-에칭 접착제 또는 시멘트를 제조하기 위한 화학식 I, 특히 화학식 II, III 및/또는 IV의 열불안정성 또는 광불안정성 중합가능한 화합물의 용도이다.

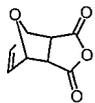
[0180] 본 발명은 하기 실시예에 의해 좀 더 상세하게 설명된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0181] **실시예 1**

[0182] 메타크릴산-3,5-디옥소-4-(3-포스포노옥시프로필)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-1-일메틸 에스테르(MATPA)의 합성

[0183] 단계 1: 4,10-디옥사-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-3,5-디온



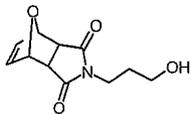
[0184]

[0185] 아세트니트릴(200 ml) 중 말레산 무수물(98.06 g, 1.0 몰) 및 푸란(102.12 g, 1.5 몰)의 용액을 96시간 동안 실온에서 교반하였다. 형성된 침전물을 여과시키고, 아세트니트릴(100 ml)로 세척하고 진공 건조 오븐(125 mbar, 50℃)에서 건조시켰다. 123.30 g(740 mmol, 74% 수율)의 백색 고체를 수득하였다.

[0186] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 3.31 (s, 2H), 5.35 (s, 2H), 6.58 (s, 2H).

[0187] <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz): δ = 49.0, 81.6, 136.8, 171.5.

[0188] 단계 2: 4-(3-히드록시-프로필)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-3,5-디온



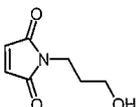
[0189]

[0190] 메탄올(30 ml) 중 3-아미노-1-프로판올(15.02 g, 200 mmol)의 용액을 메탄올(70 ml) 중 4,10-디옥사-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-3,5-디온(33.23 g, 200 mmol)의 현탁액에 적가하였다. 그리고나서 반응 혼합물을 환류 하에 가열하였다. 24시간 후, 이 용액을 회전식 증발기에서 농축시켰다. 황색을 띤 고체를 물(100 ml)에 용해시키고 디클로로메탄(3 x 200 ml)으로 추출하였다. 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고, 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공(fine vacuum) 하에 건조시켰다. 25.40 g(114 mmol, 57% 수율)의 백색 고체를 수득하였다.

[0191] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 1.59 (m, 2H), 2.91 (s, 2H), 3.38 (m, 4H), 4.45 (br s, 1H), 5.12 (s, 2H), 6.55 (s, 2H).

[0192] <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz): δ = 30.5, 35.5, 47.0, 58.3, 80.3, 136.4, 176.4.

[0193] 단계 3: 1-(3-히드록시-프로필)-피롤-2,5-디온



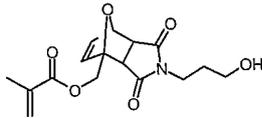
[0194]

[0195] 톨루엔(300 ml) 중 4-(3-히드록시-프로필)-10-옥사-4-아자-트리시클로 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-3,5-디온(17.80 g, 79.8 mmol)의 용액을 환류 하에 16시간 동안 가열하였다. 이 용액을 회전식 증발기에서 농축시키고 잔류물을 미세 진공 하에 건조시켰다. 11.92 g(76.8 mmol, 96% 수율)의 백색 고체를 수득하였다.

[0196] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 1.65 (m, 2H), 3.40 (t, 2H; J = 6.2 Hz), 3.47 (t, 2H; J = 7.4 Hz), 4.48 (br s, 1H), 6.99 (s, 2H).

[0197] <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz): δ = 31.2, 34.7, 58.4, 134.4, 171.0.

[0198] 단계 4: 메타크릴산-4-(3-히드록시프로필)-3,5-디옥소-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-1-일메틸 에스테르



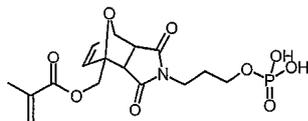
[0199]

[0200] 1-(3-히드록시-프로필)-피롤-2,5-디온(5.17 g, 33.3 mmol), 피푸릴 메타크릴레이트(5.65 g, 34.0 mmol) 및 BHT(10 mg)를 벤젠(60 ml)에 용해시켰다. 이 용액을 가벼운 기류의 도입에 의해 동반되는 환류 하에 가열하였다. 용매를 20시간 후 증류시켰다. 갈색을 띤 오일을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, 에틸 아세테이트)에 의해 정제하였다. 2.84 g(8.8 mmol, 27% 수율, 엑소 및 엔도 이성질체의 혼합물)의 황색을 띤 오일을 수득하였다.

[0201] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (엔도 이성질체) = 1.55-1.64 (m, 2H), 1.88 (s, 3H), 3.01-3.05 (d, 1H; J = 6.4 Hz), 3.09 (d, 1H; J = 6.4 Hz), 3.32-3.49 (m, 4H), 4.41 (d, 1H; J = 12.8 Hz), 4.45-4.48 (m, 1H), 4.78-4.84 (m, 1H), 5.15 (d, 1H; J = 1.5 Hz), 5.68-5.70 (m, 1H), 6.00-6.03 (m, 1H), 6.47-6.52 (m, 1H), 6.58-6.64 (m, 1H).

[0202] <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz): δ (엔도 이성질체) = 17.8, 30.5, 35.6, 48.1, 49.6, 58.2, 61.7, 80.5, 88.8, 126.2, 135.4, 136.7, 137.3, 166.1, 174.7, 176.0.

[0203] 단계 5: 메타크릴산-3,5-디옥소-4-(3-포스포노옥시프로필)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-1-일메틸 에스테르(MATPA)



[0204]

[0205] 테트라히드로푸란(20 ml) 중 메타크릴산-4-(3-히드록시프로필)-3,5-디옥소-10-옥사-4-아자-트리시클로 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-1-일메틸 에스테르(2.6 g, 8.2 mmol), BHT(10 mg) 및 트리에틸아민(910 mg, 9.0 mmol)의 용액을 -5℃에서 테트라히드로푸란(30 ml) 중 포스포록시클로라이드(1.39 g, 9.0 mmol)의 용액에 적가하였다. 첨가를 완료한 후, 현탁액을 3시간 동안 -5℃에서 교반하고 이후 물(2 ml)을 적가하였다. 현탁액을 추가 30분 동안 -5℃에서 교반하고 이후 침전물을 냉각 여과시켰다. 황색을 띤 여과물을 포화된 수성 NaCl 용액(3 x 30 ml)으로 세척하였다. 결합된 수성 상을 테트라히드로푸란(2 x 30 ml)으로 재추출하였다. 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 하에 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 갈색을 띤 오일에 아세토니트릴(2 x 50 ml)을 첨가하여 물을 제거하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 잔류물에 디에틸 에테르(50 ml)를 첨가하고 실온에서 교반하였다. 1시간 후 용매를 경사분리하였다. 갈색 오일을 회전식 증발기 상에서 미세 진공 하에 건조시켰다. 2.46 g(6.1 mmol, 75% 수율, 엑소 및 엔도 이성질체의 혼합물)의 갈색을 띤 수지를 수득하였다.

[0206] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (엔도 이성질체) = 1.73-1.82 (m, 2H), 1.87 (s, 3H), 3.03 (d, 1H; J = 6.5

Hz), 3.10 (d, 1H; J = 6.5 Hz), 3.42-3.48 (m, 2H), 3.76-3.84 (m, 2H), 4.41 (d, 1H; J = 12.5 Hz), 4.84 (d, 1H; J = 12.5 Hz), 5.15 (s, 1H), 5.69 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 6.50 (d, 1H; J = 5.7 Hz), 6.59-6.63 (m, 1H), 6.94 (br, 2H).

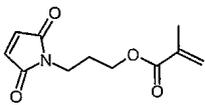
[0207] <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz): δ (엔도 이성질체) = 17.8, 28.2 (d, J = 7 Hz), 35.2, 48.2, 49.7, 61.6, 63.0 (d, J = 5 Hz), 80.4, 88.8, 126.2, 135.4, 136.7, 137.3, 166.1, 174.7, 176.0.

[0208] <sup>31</sup>P-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz): δ = -1.3.

[0209] **실시예 2**

[0210] 메타크릴산-3-(3,5-디옥소-1-포스포노옥시메틸-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데크-8-엔-4-일)-프로필  
에스테르의 합성

[0211] 단계 1: 메타크릴산-3-(2,5-디옥소-2,5-디히드로-피롤-1-일)-프로필 에스테르



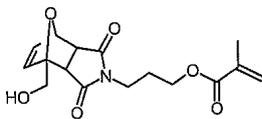
[0212]

[0213] 1-(3-히드록시프로필)-피롤-2,5-디온(5.36 g, 34.5 mmol), 트리에틸아민(3.85 g, 38.0 mmol) 및 N,N-디메틸아미노피리딘(120 mg, 1.0 mmol)을 디클로로메탄(80 ml) 중에 용해시켰다. 디클로로메탄(20 ml) 중 메타크릴산 무수물(5.86 g, 38.0 mmol) 및 BHT(10 mg)의 용액을 0℃에서 적가하고, 그리고나서 반응 혼합물을 2시간 동안 0℃에서 그리고 22시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 물(3 x 50 ml)로 세척하였다. 결합된 수성 상을 디클로로메탄(50 ml)으로 재추출하였다. 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, n-헥산/에틸 아세테이트 1:1)에 의해 정제하였다. 2.81 g(12.5 mmol, 35% 수율)의 황색을 띤 오일을 수득하였다.

[0214] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.95 (2, 3H), 1.97-2.04 (m, 2H), 3.66 (t, 2H; J = 6.9 Hz), 4.15 (t, 2H; J = 6.2 Hz), 5.57 (m, 1H), 6.12 (s, 1H), 6.72 (s, 2H).

[0215] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 18.3, 27.6, 34.9, 61.8, 125.6, 134.2, 126.2, 167.2, 170.6.

[0216] 단계 2: 메타크릴산-3-(1-히드록시메틸-3,5-디옥소-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데크-8-엔-4-일)-프로필 에스테르



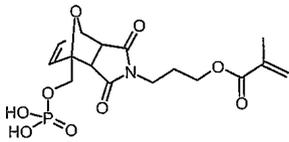
[0217]

[0218] 메타크릴산-3-(2,5-디옥소-2,5-디히드로-피롤-1-일)-프로필 에스테르(2.71 g, 12.1 mmol), 퍼푸릴 알콜(1.28 g, 13.0 mmol) 및 BHT(10 mg)를 벤젠(40 ml) 중에 용해시켰다. 이 용액을 가벼운 기류의 도입에 의해 동반되는 환류 하에 가열하였다. 용매를 20시간 후 증류시켰다. 미정제 생성물로서 수득한 갈색을 띤 오일을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, 에틸 아세테이트)에 의해 정제하였다. 3.10 g(9.6 mmol, 80% 수율, 엑소 및 엔도 이성질체의 혼합물)의 황색 오일을 수득하였다.

[0219] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.78-1.89 (m, 0.4H; 엑소), 1.93-2.02 (m, 5.8H; 엑소/엔도), 2.94-3.02 (m, 3H; 엔도), 3.43-3.48 (m, 0.6H; 엑소), 3.55-3.69 (m, 2.2H; 엑소/엔도), 4.05-4.14 (m, 4.4H; 엑소/엔도), 4.15-4.22 (m, 0.2H; 엑소), 4.25-4.31 (m, 0.2H; 엑소), 5.25 (m, 1H; 엔도), 5.28-5.32 (m, 0.2H; 엑소), 5.57-5.60 (m, 1.2H; 엑소/엔도), 6.10-6.12 (m, 0.2H; 엔도), 6.12-6.14 (m, 1H; 엔도), 6.35-6.38 (m, 0.2H; 엑소), 6.46-6.49 (m, 0.2H; 엑소), 6.52-6.56 (m, 1H; 엔도), 6.59-6.62 (m, 1H; 엔도).

[0220] <sup>13</sup>C-NMR (CDC1<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 18.3, 26.6 (엔도), 26.7 (엑소), 35.5 (엑소), 35.8 (엔도), 46.0 (엑소), 48.1 (엔도), 49.9, 60.7 (엔도), 61.3 (엑소), 61.4 (엔도), 61.6 (엑소), 79.5 (엑소), 80.9 (엔도), 91.5 (엔도), 92.1 (엑소), 125.7 (엔도), 125.8 (엑소), 134.9 (엑소), 135.7 (엑소), 136.1 (엑소), 136.2 (엔도), 137.0 (엔도), 138.3 (엔도), 167.2 (엑소), 167.3 (엔도), 174.7 (엑소), 175.1 (엑소), 175.8 (엔도), 175.9 (엔도).

[0221] 단계 3: 메타크릴산-3-(3,5-디옥소-1-포스포노옥시메틸-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-4-일)-프로필 에스테르



[0222]

[0223] 테트라히드로푸란(20 ml) 중 메타크릴산-3-(1-히드록시메틸-3,5-디옥소-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-4-일)-프로필 에스테르(3.00 g, 9.3 mmol), BHT(10 mg) 및 트리에틸아민(1.04 g, 10.3 mmol)의 용액을 -5℃에서 테트라히드로푸란(30 ml) 중 포스포록시클로라이드(1.57 g, 10.3 mmol)의 용액에 적가하였다. 첨가를 완료한 후, 현탁액을 3시간 동안 -5℃에서 교반하고 이후 물(2 ml)을 적가하였다. 현탁액을 추가 30분 동안 -5℃에서 교반하고 그리고나서 침전물을 냉각 여과시켰다. 황색을 띤 여과물을 포화된 수성 NaCl 용액(3 x 30 ml)으로 세척하였다. 결합된 수성 상을 테트라히드로푸란(2 x 30 ml)으로 재추출하였다. 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 갈색을 띤 오일에 아세토니트릴(2 x 50 ml)을 첨가하여 물을 제거하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 잔류물에 디에틸 에테르(2 x 50 ml)를 첨가하고 실온에서 교반하였다. 1시간 후 용매를 경사분리하였다. 갈색 오일을 회전식 증발기에서 미세 진공 하에 건조시켰다. 3.19 g(7.9 mmol, 85% 수율, 엑소 및 엔도 이성질체의 혼합물)의 흡습성 백색 폼을 수득하였다.

[0224] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 1.65-1.75 (m, 0.4H; 엑소), 1.75-1.85 (m, 2H; 엔도), 1.87 (s, 3.6H; 엑소/엔도), 3.02 (dd, 2H; J = 28.2 Hz, 6.4 Hz; 엔도), 3.29 (t, 0.4H; J = 7.0 Hz; 엑소), 3.41-3.49 (m, 2.2H; 엑소/엔도), 3.66 (dd, 0.2H; J = 7.8 Hz, 5.6 Hz; 엑소), 3.94-4.08 (m, 3.4H; 엑소/엔도), 4.32 (dd, 0.2H; J = 12.2 Hz, 5.2 Hz; 엑소), 4.42 (dd, 0.2H; J = 12.2 Hz, 5.8 Hz; 엑소), 4.54 (q, 1H; J = 6.1 Hz; 엔도), 5.08-5.11 (m, 1H; 엔도), 5.25-5.29 (m, 0.2H; 엑소), 5.64-5.68 (m, 1.2H; 엑소/엔도), 6.00-6.05 (m, 1.2H; 엑소/엔도), 6.36 (d, 0.2H, J = 5.5 Hz; 엑소), 6.44-6.50 (m, 1.2H; 엑소/엔도), 6.54-6.58 (m, 1H; 엔도), 6.66 (br s, 2.4H; 엑소/엔도).

[0225] <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz): δ = 17.9, 26.1 (엑소), 26.2 (엔도), 34.6 (엑소), 34.8 (엔도), 45.6 (엑소), 47.3 (엑소), 48.0 (엔도), 49.8 (엔도), 61.5 (엔도), 61.6 (엑소), 62.9 (d, J = 5 Hz; 엔도), 63.3 (d, J = 5 Hz; 엑소), 78.7 (엑소), 80.4 (엔도), 89.7 (d, J = 10 Hz; 엔도), 90.0 (d, J = 10 Hz; 엑소), 125.6, 134.5 (엑소), 135.4 (엑소), 135.8 (엔도), 136.8 (엔도), 137.0 (엔도), 166.4, 174.7 (엑소), 174.7 (엔도), 174.8 (엑소), 176.1 (엔도).

[0226] **실시예 3**

[0227] 실시예 1로부터의 인산 메타크릴레이트 MATPA의 라디칼 광중합

[0228] 실시예 1로부터의 인산 메타크릴레이트 MATPA 2.97 g, 가교결합제 N,N'-디에틸-1,3-비스(아크릴아미도)-프로판 6.95 g, 광개시제 캄포르퀴논 0.03 g 및 아민 촉진제 4-(디메틸아미노)-벤조에이트 0.05 g의 혼합물을 제조하였다. 혼합물 액적을 유리판에 배치하고, PET 필름을 덮고 청색상(Bluephase) 중합 램프(Ivoclar Vivadent AG, 광도 1000 mW/cm<sup>2</sup>)로 20초 동안 조사하였다. 그리고나서 조사된 층을 경화시켰다. 혼합물을 포토 DSC(시차주사 열량측정기, Perkin Elmer DSC 7)로 추가로 조사하고 273 J/g의 중합 열이 측정되었다.

[0229] **실시예 4**

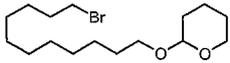
[0230] 실시예 1로부터의 인산 메타크릴레이트 MATPA를 기초로 하는 광 경화성 접착제의 제조

[0231] 접착제를, 실시예 1로부터의 인산 메타크릴레이트 MATPA 1.09 g, 단작용성 공단량체 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 1.49 g, 가교결합제 비스-GMA 3.25 g, 가교결합제 UDMA 0.99 g, 가교결합제 글리세롤 디메타크릴레이트 1.01 g, 광개시제 캄포르퀴논 0.02 g, 아민 촉진제 4-(디메틸아미노)-벤조에이트 0.05 g, 아실포스핀 옥시드 광개시제 Lucirin TPO 0.10 g 및 용매 에탄올 2.00 g으로 제조하였다. 접착제를 청색상 중합 램프(Ivoclar Vivadent AG, 광도 1000 mW/cm<sup>2</sup>)로 경화시킬 수 있었다.

[0232] 실시예 5

[0233] 메타크릴산-3-[3,5-디옥소-1-(11-포스포노옥시운데실옥시메틸)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-4-일]-프로필 에스테르의 합성

[0234] 단계 1: 2-(11-브로모운데실옥시)-테트라히드로피란



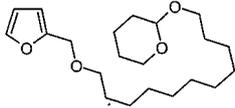
[0235]

[0236] 3,4-디히드로-2H-피란(21.87 g, 260 mmol)을 디클로로메탄(100 ml) 중 11-브로모운데칸올(50.24 g, 200 mmol) 및 톨루엔-4-설폰산 모노히드레이트(80 mg, 0.4 mmol)의 용액에 적가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 24시간 후, 갈색 용액을 실리카겔의 박층 상에 여과시켰다. 여과물을 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공 하에 건조시켰다. 65.85 g(196 mmol, 98% 수율)의 담황색을 띤 오일을 수득하였다.

[0237] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.23-1.37 (m, 12H), 1.37-1.47 (m, 2H), 1.48-1.64 (m, 6H), 1.65-1.76 (m, 1H), 1.77-1.90 (m, 3H), 3.35-3.42 (m, 3H), 3.46-3.53 (m, 1H), 3.70-3.75 (m, 1H), 3.84-3.90 (m, 1H), 4.56-4.58 (m, 1H).

[0238] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 19.7, 25.4, 26.2, 28.2, 28.8, 29.4, 29.5, 29.6, 29.8, 30.8, 32.9, 33.9, 62.3, 67.7, 98.8.

[0239] 단계 2: 2-[11-(푸란-2-일메톡시)-운데실옥시]-테트라히드로피란



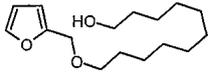
[0240]

[0241] 퍼푸릴 알콜(9.81 g, 100 mmol)을 THF(100 ml) 중 수소화나트륨(2.40 g, 100 mmol)의 현탁액에 적가하였다. 현탁액을 1시간 동안 실온에서 교반한 후, THF(100 ml) 중 2-(11-브로모운데실옥시)-테트라히드로피란(33.53 g, 100 mmol)의 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 16시간 동안 환류 하에 가열하였다. 냉각 후, 포화된 수성 NH<sub>4</sub>Cl 용액(100 ml)으로 켄칭을 수행하였다. 2상 혼합물을 에틸 아세테이트(3 x 100 ml)로 추출하였다. 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고, 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공 하에 건조시켰다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, 디클로로메탄)로 정제하였다. 20.58 g(58.4 mmol, 58% 수율)의 황색을 띤 오일을 수득하였다.

[0242] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.25-1.40 (m, 16H), 1.48-1.62 (m, 6H), 1.66-1.74 (m, 1H), 1.78-1.87 (m, 1H), 3.34-3.40 (m, 1H), 3.45 (t, 2H; J = 6.8 Hz), 3.47-3.52 (m, 1H), 3.70-3.75 (m, 1H), 3.84-3.90 (m, 1H), 4.42 (s, 2H), 4.56-4.58 (m, 1H), 6.28-6.30 (m, 1H), 6.32-6.33 (s, 1H), 7.38-7.39 (m, 1H).

[0243] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 19.7, 25.5, 26.1, 26.3, 29.1, 29.4, 29.5, 29.5, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 30.8, 62.3, 64.7, 67.7, 70.4, 98.8, 108.9, 110.2, 142.6, 152.2.

[0244] 단계 3: 11-(푸란-2-일메톡시)-운데칸-1-올



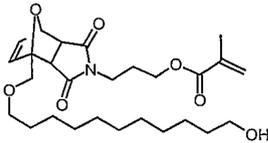
[0245]

[0246] 메탄올(100 ml) 중 2-[11-(푸란-2-일메톡시)-운데실옥시]-테트라히드로피란(20.48 g, 58.1 mmol) 및 톨루엔-4-설폰산 모노히드레이트(480 mg, 2.4 mmol)의 용액을 20시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물을 회전식 증발기에서 농축시키고 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, 에틸 아세테이트)로 정제하였다. 7.18 g(26.8 mmol, 46% 수율)의 황색을 띤 고체를 수득하였다.

[0247] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.25-1.37 (m, 14H), 1.51-1.62 (m, 4H), 1.84 (s, 1H), 3.45 (t, 2H; J = 6.8 Hz), 3.61 (t, 2H; J = 6.8 Hz), 4.43 (s, 2H), 6.29-6.30 (m, 1H), 6.32-6.34 (m, 1H), 7.39-7.40 (m, 1H).

[0248] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 25.8, 26.1, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 32.8, 62.9, 64.7, 70.4, 108.9, 110.2, 142.6, 152.1.

[0249] 단계 4: 메타크릴산-3-[3,5-디옥소-1-(11-히드록시-운데실옥시메틸)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데크-8-엔-4-일]-프로필 에스테르



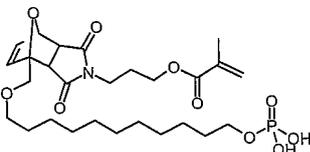
[0250]

[0251] 톨루엔(100 ml) 중 11-(푸란-2-일메톡시)-운데칸-1-올 (7.00 g, 26.1 mmol), 메타크릴산-3-(2,5-디옥소-2,5-디히드로-피롤-1-일)-프로필 에스테르(5.82 g, 26.1 mmol) 및 BHT(10 mg)의 용액을 가벼운 기류의 도입에 의해 동반되는 80℃로 가열하였다. 20시간 후, 용액을 회전식 증발기에서 농축시키고 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, 에틸 아세테이트)로 정제하였다. 6.16 g(12.5 mmol, 48% 수율, 엑소 및 엔도 이성질체의 혼합물)을 황색을 띤 오일로서 수득하였다.

[0252] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.25-1.36 (m, 22.4H; 엑소/엔도), 1.51-1.63 (m, 6.6H; 엑소/엔도), 1.76 (s, 1.6H; 엑소/엔도), 1.81-1.88 (m, 1.2H; 엑소), 1.92-1.98 (m, 6.4H; 엑소/엔도), 2.91 (dd, 2H; J = 40.2 Hz, 6.4 Hz; 엔도), 3.43-3.51 (m, 2.4H; 엑소), 3.52-3.65 (m, 8.4H), 3.81 (d, 1H; J = 11.6 Hz; 엔도), 4.01 (d, 0.6H; J = 11.6 Hz; 엔도), 4.06-4.15 (m, 5H; 엑소/엔도), 5.23-5.24 (m, 1H; 엔도), 5.28-5.30 (m, 0.6H; 엑소), 5.57-5.58 (m, 1.6H; 엑소/엔도), 6.11-6.14 (m, 1.6H; 엑소/엔도), 6.30-6.32 (d, 0.6H; J = 5.8 Hz; 엑소), 6.44-6.46 (m, 0.6H; 엑소), 6.51-6.54 (m, 2H; 엔도).

[0253] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 18.3, 18.3, 25.7, 26.0, 26.7, 29.4, 29.4, 29.4, 29.5, 29.5, 29.5, 29.6, 32.8, 35.4, 35.7, 45.7, 47.8, 48.3, 49.9, 61.5, 61.6, 62.9, 67.9, 68.4, 72.1, 72.2, 79.6, 81.0, 90.7, 91.4, 125.6, 125.7, 135.1, 135.3, 136.1, 136.2, 136.6, 138.1, 167.2, 174.5, 174.8, 175.0, 176.0.

[0254] 단계 5: 메타크릴산-3-[3,5-디옥소-1-(11-포스포노옥시-운데실옥시메틸)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데크-8-엔-4-일]-프로필 에스테르



[0255]

[0256] THF(30 ml) 중 메타크릴산-3-[3,5-디옥소-1-(11-히드록시-운데실옥시메틸)-10-옥사-4-아자-트리시클로

[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-4-일]-프로필 에스테르(6.06 g, 12.3 mmol), BHT(10 mg) 및 트리에틸아민(1.37 g, 13.6 mmol)의 용액을 -5℃에서 THF(50 ml) 중 포스포록시클로라이드(2.08 g, 13.6 mmol)의 용액에 적가하였다. 첨가를 완료한 후, 현탁액을 3시간 동안 -5℃에서 교반한 후 물(2 ml)을 적가하였다. 현탁액을 추가 30분 동안 얼음 배스에서 교반한 후 침전물을 냉각 여과하였다. 황색을 띤 여과물을 포화된 수성 NaCl 용액(3 x 50 ml)으로 세척하였다. 결합된 수성 상을 THF(2 x 30 ml)로 재추출하였다. 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 갈색을 띤 오일에 아세토니트릴(2 x 50 ml)을 첨가하여 물을 제거하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 갈색 오일에 디에틸 에테르(4 x 100 ml)를 첨가하고 실온에서 10분 동안 교반하였다. 암갈색 오일을 침전시켰다. 용매를 경사분리하였다. 배합된 에테르 용액을 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공 하에 건조하였다. 3.87 g(6.8 mmol, 55% 수율, 엑소 및 엔도 이성질체의 혼합물)의 갈색을 띤 오일을 수득하였다.

[0257] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 1.22-1.32 (m, 22.4H; 엑소/엔도), 1.43-1.60 (m, 6.6H; 엑소/엔도), 1.69-1.76 (m, 1.2H; 엑소), 1.80-1.85 (m, 2H; 엔도), 1.87-1.91 (m, 5.8H; 엑소/엔도), 2.96 (dd, 2H; J = 55.6 Hz, 6.4 Hz; 엔도), 3.30 (t, 1H; J = 6.4 Hz; 엔도), 3.36-3.54 (m, 6H; 엔도), 3.59-3.66 (m, 1.6H; 엑소/엔도), 3.90-4.09 (m, 7.2H; 엑소/엔도), 5.08-5.09 (m, 1H; 엔도), 5.24-5.26 (m, 0.6H; 엑소), 5.67-5.69 (m, 1.6H; 엑소/엔도), 6.00-6.06 (m, 1.6H; 엑소/엔도), 6.32-6.34 (m, 0.6H; 엑소), 6.43-6.47 (m, 1.6H; 엑소/엔도), 6.52-6.55 (m, 1H; 엔도), 8.68 (br s, 3.2H; 엑소/엔도).

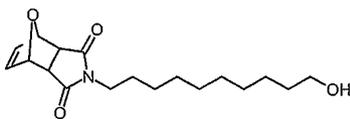
[0258] <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ = 17.9, 25.1, 25.5, 26.1, 28.6, 28.8, 29.0, 29.0, 29.0, 29.8, 29.9, 30.4, 34.7, 45.5, 47.3, 48.1, 49.6, 61.3, 61.6, 65.2 (d; J = 5 Hz), 67.6, 68.1, 70.9, 71.0, 78.7, 80.3, 90.3, 90.8, 125.6, 134.5, 135.9, 135.8, 136.4, 137.6, 166.3, 166.4, 174.7, 174.9, 175.0, 176.2.

[0259] <sup>31</sup>P-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 162 MHz): δ = -1.1.

[0260] **실시예 6**

[0261] 메타크릴산-3,5-디옥소-4-(10-포스포노옥시-데실)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-1-일메틸 에스테르의 합성

[0262] 단계 1: 4-(10-히드록시-데실)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-3,5-디온

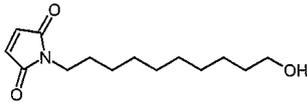


[0263] 메탄올(20 ml) 중 10-아미노-1-데칸올(5.36 g, 30.9 mmol)의 용액을 메탄올(30 ml) 중 4,10-디옥사트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-3,5-디온(5.13 g, 30.9 mmol)의 현탁액에 적가하였다. 반응 혼합물을 환류 하에 24시간 동안 가열한 후 회전식 증발기에서 농축시켰다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, 에틸 아세테이트)로 정제하였다. 1.52 g(4.7 mmol, 15% 수율)의 황색을 띤 고체를 수득하였다.

[0265] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.22-1.37 (m, 12H), 1.51-1.59 (m, 4H), 2.60 (br s, 1H), 2.84 (s, 2H), 3.46 (t, 2H; J = 7.4 Hz), 3.62 (t, 2H; J = 6.5 Hz), 5.26 (s, 2H), 6.51 (s, 2H).

[0266] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 25.7, 26.6, 27.5, 29.0, 29.3, 29.3, 29.4, 32.7, 39.0, 47.4, 62.9, 80.9, 136.6, 176.4.

[0267] 단계 2: 1-(10-히드록시-데실)-피롤-2,5-디온



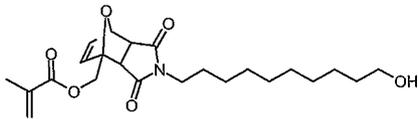
[0268]

[0269] 톨루엔(50 ml) 중 4-(10-히드록시-데실)-10-옥사-4-아자-트리시클로 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-데크-8-엔-3,5-디온(1.52 g, 4.7 mmol)의 현탁액을 환류 하에 16시간 동안 가열하였다. 미용해된 잔류물로부터 용액을 경사분리시키고, 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공 하에 건조하였다. 1.15 g(4.5 mmol, 97% 수율)의 백색 고체를 수득하였다.

[0270] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.25-1.36 (m, 12H), 1.52-1.61 (m, 4H), 2.63 (br s, 1H), 3.50 (t, 2H; J = 7.2 Hz), 3.63 (t, 2H; J = 6.8 Hz), 6.69 (s, 2H).

[0271] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 25.7, 26.7, 28.5, 29.0, 29.3, 29.4, 32.7, 37.9, 63.0, 134.0, 170.9.

[0272] 단계 3: 메타크릴산-4-(10-히드록시데실)-3,5-디옥소-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데크-8-엔-1-일메틸 에스테르



[0273]

[0274] 톨루엔(30 ml) 중 퍼푸릴 메타크릴레이트(750 mg, 4.5 mmol), 1-(10-히드록시-데실)-피롤-2,5-디온(1.05 g, 4.1 mmol) 및 BHT(5 mg)의 용액을 가벼운 기류의 도입에 의해 동반되는 80°C로 가열하였다. 20시간 후, 반응 용액을 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공 하에 건조하였다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, n-헥산/에틸 아세테이트 1:1)로 정제하였다. 560 mg(1.3 mmol, 33% 수율)의 옐도 이성질체를 백색 고체로서 수득하고 430 mg(1.0 mmol, 25% 수율)의 엑소 이성질체를 황색을 띤 오일로서 수득하였다.

[0275] 옐도 이성질체:

[0276] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.19-1.36 (m, 12H), 1.37-1.46 (m, 2H), 1.52-1.61 (m, 3H), 1.97 (s, 3H), 3.31 (t, 2H; J = 7.6 Hz), 3.38 (d, 1H; J = 7.6 Hz), 3.61-3.66 (m, 3H), 4.69 (d, 1H; J = 12.8 Hz), 4.91 (d, 1H; J = 12.8 Hz), 5.31 (dd, 1H; J = 5.3 Hz, 1.7 Hz), 5.61-5.61 (m, 1H), 6.17 (s, 1H), 6.36 (d, 1H; J = 5.8 Hz), 6.45 (dd, 1H; J = 5.7 Hz, 1.6 Hz).

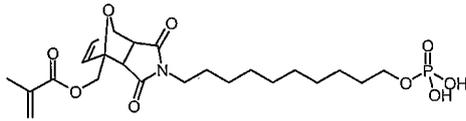
[0277] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 18.3, 25.7, 26.8, 27.4, 29.0, 29.3, 29.4, 32.8, 38.7, 46.8, 47.7, 62.2, 62.9, 79.6, 89.8, 126.5, 134.4, 135.6, 135.7, 166.8, 174.4, 174.6.

[0278] 엑소 이성질체:

[0279] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.25-1.35 (m, 12H), 1.52-1.58 (m, 4H), 1.95 (s, 3H), 1.99 (br s, 1H), 2.95 (dd, 2H; J = 28.2 Hz, 6.5 Hz), 3.46 (t, 2H; J = 7.5 Hz), 3.61 (t, 2H; J = 6.8 Hz), 4.52 (d, 1H; J = 12.8 Hz), 4.98 (d, 1H; J = 12.8 Hz), 5.27 (d, 1H; J = 1.6 Hz), 5.59-5.61 (m, 1H), 6.13 (s, 1H), 6.45 (d, 1H; J = 5.8 Hz), 6.56 (dd, 1H; J = 5.6 Hz, 1.6 Hz).

[0280] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 18.3, 25.8, 26.6, 27.5, 29.0, 29.3, 29.3, 29.4, 32.8, 39.0, 48.3, 49.9, 61.6, 62.9, 81.1, 89.6, 126.3, 135.8, 137.1, 137.4, 166.8, 174.3, 175.8.

[0281] 단계 4: 메타크릴산-3,5-디옥소-4-(10-포스포노옥시-데실)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데크-8-엔-1-일메틸 에스테르



[0282]

[0283]

THF(30 ml) 중 엔도/엑소 메타크릴산-4-(10-히드록시데실)-3,5-디옥소-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]테크-8-엔-1-일메틸 에스테르(890 mg, 2.1 mmol), BHT(5 mg) 및 트리에틸아민(240 mg, 2.3 mmol)의 용액을 -5℃에서 THF(20 ml) 중 포스포록시클로라이드(360 mg, 2.3 mmol)의 용액에 적가하였다. 첨가를 완료한 후, 현탁액을 3시간 동안 -5℃에서 교반한 후 물(2 ml)을 적가하였다. 현탁액을 추가 30분 동안 얼음 배스에서 교반한 후 침전물을 냉각 여과시켰다. 황색을 띤 여과물을 포화된 수성 NaCl 용액(3 x 50 ml)으로 세척하였다. 결합된 수성 상을 THF(2 x 30 ml)로 재추출하였다. 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 갈색을 띤 오일에 아세토니트릴(2 x 50 ml)을 첨가하여 물을 제거하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 잔류물을 미세 진공 하에 건조시켰다. 1.01 g(2.0 mmol, 95% 수율, 엑소 및 엔도 이성질체의 혼합물)의 무색 오일을 수득하였다.

[0284]

**실시예 7**

[0285]

실시예 5 및 6으로부터의 메타크릴레이트 포스페이트를 기초로 하는 DoD 접착제의 제조

[0286]

ZrO<sub>2</sub> 세라믹과 본 발명에 따른 복합 시멘트 사이의 전단 접착력을 조사하기 위해 3개의 프라이머 용액을 제조하였다. 각각 에탄올 중 실시예 5로부터의 메타크릴레이트 포스페이트(프라이머 A) 1 중량%의 용액, 에탄올 중 실시예 6으로부터의 메타크릴레이트 포스페이트(프라이머 B) 1 중량%의 용액 및 에탄올 중 10-메타크릴로일옥시데실 포스페이트(프라이머 C, 비교예) 1 중량%의 용액이 존재하였다.

[0287]

접합 강도를 측정하기 위해 각 프라이머 용액을 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 테스트물(testpiece)(IPS e.max ZirCAD, Ivoclar Vivadent, 이트림-안정화된 지르코늄 산화물)에 적용하고 용매를 블로우 오프(blow off)하였다. 그리고나서 복합 시멘트 멀티링크 오토믹스(Multilink Automix)(Ivoclar Vivadent)를 프라이머 층에 적용하고 20초 동안 청색상 C8 LED 램프(Ivoclar Vivadent)로 경화시킨 후 3분 동안 Spectramat 광 퍼니스(Ivoclar Vivadent)에서 경화시켰다. 그리고나서 테스트물을 24시간 동안 37℃에서 물에 저장하고 접착제 전단 강도를 ISO 가이드라인 "ISO 1994-ISO TR 11405: 치아 구조예의 접착의 테스트시 치과용 재료 안내"와 유사하게 측정하였다. 제2 런(run)에서, 물 저장 후 테스트물을 130℃에서 60분 동안 건조 오븐에서 추가 저장한 후 테스트물의 신속한 냉각 후 전단 접착력만을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 1에 나타내었으며 세라믹 복합재 접합의 온도 로드에서 본 발명에 따른 접착성 단량체를 갖는 프라이머는 접합 강도에 훨씬 더 많은 감소를 나타내고 이에 따라 그러한 접합은 더욱 쉽게 탈착될 수 있다는 것을 나타낸다.

**표 1**

ZrO<sub>2</sub> 세라믹과 복합 시멘트 사이에서 접합의 접착 전단 강도 (ASS, Mpa)

프라이머	WS <sup>a)</sup> 후 ASS	WS+TT <sup>b)</sup> 후 ASS
A	28.4	13.9
B	21.6	10.3
C (비교예)	30.1	21.7

[0288]

a) WS = 물 저장,

b) WS+TT = 물 저장 및 열 처리

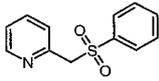
[0289]

**실시예 8**

[0290]

4-[4(5)-(메타크릴로일옥시메틸)-2-피리딘-2-일-3,6-디히드로-2H-티오피란-2-일설파닐메틸]-벤조산-2-(메타크릴로일옥시)-에틸 에스테르의 합성

[0291] 단계 1: 2-벤젠설포닐메틸피리딘



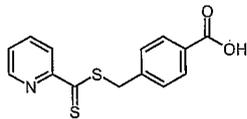
[0292]

[0293] 아세트니트릴(200 ml) 중 2-(클로로메틸)피리딘히드로클로라이드(32.81 g, 200 mmol)의 현탁액에 나트륨 페닐 설파네이트(49.24 g, 300 mmol), 테트라프로필암모늄 브로마이드(10.64 g, 40 mmol) 및 1,8-디아자비시클로 [5.4.0]운데크-7-엔(30.44 g, 200 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 하에 16시간 동안 가열한 후 회전식 증발기에서 농축하였다. 잔류물을 디클로로메탄(200 ml) 중에 흡수시키고, 포화된 수성 NaCl 용액(3 x 100 ml)으로 세척하고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 대략 절반 부피로 농축시켰다. 갈색 용액을 실리카겔 층 상에서 여과시켰다. 41.55 g(178 mmol; 89% 수율)의 황색을 띤 고체를 수득하였다.

[0294] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 4.56 (s, 2H), 7.21-7.24 (m, 1H), 7.42-7.48 (m, 3H), 7.58-7.62 (m, 1H), 7.66-7.70 (m, 3H), 8.41-8.42 (m, 1H).

[0295] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 64.6, 123.4, 125.7, 128.4, 129.0, 133.8, 136.7, 138.2, 148.8, 149.7.

[0296] 단계 2: 4-(피리딘-2-카르보티오일설파닐메틸)-벤조산



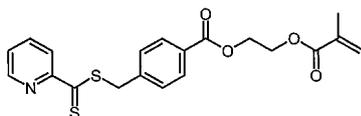
[0297]

[0298] 얼음 냉각을 동반하여, 아세트니트릴(100 ml) 중 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (79.56 g, 523 mmol)의 용액을 아세트니트릴(500 ml) 중 2-벤젠설포닐메틸피리딘(40.64 g, 174 mmol) 및 황(16.76 g, 523 mmol)의 현탁액에 적가하였다. 첨가를 완료한 후, 암적색 용액을 22시간 동안 실온에서 교반하였다. 그리고나서 4-(브로모메틸)벤조산(37.46 g, 174 mmol)을 분할 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가 4시간 동안 실온에서 교반한 후 2 N 염산(200 ml)을 첨가하였다(pH = 1). 적색 침전물을 적색 용액으로부터 침전시켰다. 현탁액을 여과하고 여과 잔류물을 아세트니트릴(100 ml)로 세척하였다. 여과물에 tert-부틸 메틸 에테르(200 ml) 및 포화된 수성 NaCl 용액(100 ml)을 첨가하였다. 상을 분리시키고 유기 상을 포화된 수성 NaCl 용액(2 x 100 ml)으로 세척하였다. 그리고나서 결합된 수성 상을 tert-부틸 메틸 에테르(100 ml)로 재추출하였다. 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 잔류물을 앞서 수득한 여과 잔류물과 배합시키고, 아세트니트릴(200 ml)을 첨가하고 4시간 동안 실온에서 교반하였다. 그리고나서 수득한 현탁액을 여과시켰다. 여과 잔류물을 아세트니트릴(50 ml)로 세척하고 진공 건조 오븐(50°C, 125 mbar)에서 건조시켰다. 44.95 g(155 mmol; 89% 수율)의 적색 고체를 수득하였다.

[0299] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 4.66 (s, 2H), 7.56-7.58 (m, 2H), 7.70-7.73 (m, 1H), 7.94-7.96 (m, 2H), 7.00-8.03 (m, 1H), 8.26-8.28 (m, 1H), 8.66-8.68 (m, 1H), 13.03 (s, 1H).

[0300] <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ = 39.6, 121.9, 127.8, 129.4, 129.5, 129.9, 137.7, 140.6, 148.3, 155.3, 166.9, 226.0.

[0301] 단계 3: 4-(피리딘-2-카르보티오일설파닐메틸)-벤조산-2-(메타크릴로일옥시)-에틸 에스테르



[0302]

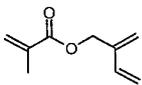
[0303] 디클로로메탄(100 ml) 중 4-(피리딘-2-카르보티오일설파닐메틸)-벤조산(10.39 g, 35.9 mmol), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(4.67 g, 35.9 mmol), N,N-디메틸아미노피리딘(600 mg, 5.0 mmol) 및 BHT(10 mg)의 현탁액을 0 °C로 냉각시켰다. 3-(에틸이미노메틸리덴아미노)-N,N-디메틸-프로판-1-아민히드로클로라이드(8.26 g, 43.1

mmol)를 첨가하고 반응 혼합물을 1시간 동안 0℃에서 그리고 16시간 동안 실온에서 교반하였다. 적색 반응 용액을 실리카겔 층(SiO<sub>2</sub>, 디클로로메탄) 상에서 여과시키고 여과물을 회전식 증발기에서 농축시켰다. 유성 적색 고체에 n-헥산(100 ml)을 첨가하고, 20시간 동안 실온에서 교반하고 여과시켰다. 여과 잔류물을 n-헥산(50 ml)으로 세척하고 진공 건조 오븐(50℃, 125 mbar)에서 건조시켰다. 11.22 g(27.9 mmol; 78% 수율)의 담적색 고체를 수득하였다.

[0304] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.95 (s, 3H), 4.47-4.50 (m, 2H), 4.54-4.58 (m, 4H), 5.58-5.59 (m, 1H), 6.13-6.14 (m, 1H), 7.46-7.49 (m, 3H), 7.7 -7.81 (m, 1H), 7.98-8.00 (m, 2H), 8.31-8.33 (m, 1H), 8.59-8.61 (m, 1H).

[0305] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 18.3, 40.8, 62.4, 62.7, 122.3, 126.2, 127.0, 129.0, 129.5, 130.0, 135.9, 137.0, 141.0, 148.0, 156.1, 166.0, 167.1, 225.4.

[0306] 단계 4: 메타크릴산-2-메틸렌-부트-3-에닐 에스테르



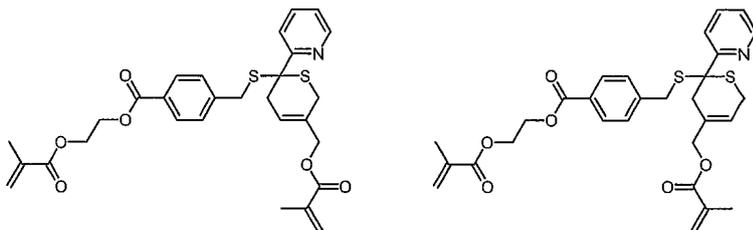
[0307]

[0308] 리튬 디이소프로필아미드(파라핀 오일 중 30 중량%, 53.58 g, 150 몰)에 디에틸 에테르(150 ml)를 첨가하고 -5℃로 냉각시켰다. 그리고나서 이소프렌 모노옥시드(11.78 g, 140 mmol)를 적가하였다. 반응 혼합물을 3시간 동안 -5℃에서 교반한 후 1시간 동안 실온에서 교반하였다. 얼음 냉각을 동반하여, 2N 염산(100 ml)을 첨가하고 상을 분리시켰다. 유기 상을 수성 NaHCO<sub>3</sub> 용액(5 중량%; 100 ml)으로 세척하고 결합된 수성 상을 디에틸 에테르(5 x 50 ml)로 재추출하였다. 그리고나서 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 농축시켰다(40℃, 750 mbar-90 mbar). 수득한 황색을 띤 오일을 아세토니트릴(3 x 100 ml)로 추출하고 배합된 아세토니트릴 용액을 회전식 증발기에서 농축시켰다(40℃, 150 mbar-90 mbar). 이렇게 수득한 황색 액체를 디클로로메탄(70 ml) 중에 용해시켰다. 트리에틸아민(5.06 g, 50.0 mmol) 및 N,N-디메틸아미노피리딘(600 mg, 5.0 mmol)을 첨가하고 용액을 -5℃로 냉각시켰다. 디클로로메탄(30 ml) 중 메타크릴산 무수물(7.71 g, 50.0 mmol) 및 BHT(10 mg)의 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 -5℃에서 그리고 22시간 동안 실온에서 교반하고, 물(3 x 100 ml)로 세척하고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 황색-갈색 오일을 디클로로메탄(50 ml) 중에 용해시키고 실리카겔 층 상에서 여과시켰다. 여과물을 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공 하에 건조시켰다. 3.85 g(25.3 mmol; 51% 수율)의 황색 액체를 수득하였다.

[0309] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.97 (s, 3H), 4.84 (s, 2H), 5.14 (d, J = 11.2 Hz; 1H), 5.22-5.29 (m, 3H), 5.58 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 6.39 (dd, J = 11.0 Hz, 17.8 Hz; 1H).

[0310] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 18.3, 63.7, 114.6, 117.8, 125.7, 136.2, 136.2, 140.7, 167.0.

[0311] 단계 5: 4-[4(5)-(메타크릴로일옥시메틸)-2-피리딘-2-일-3,6-디히드로-2H-티오피란-2-일설파닐메틸]-벤조산-2-(메타크릴로일옥시)-에틸 에스테르



[0312]

[0313] 4-(피리딘-2-카르보티오일설파닐메틸)-벤조산-2-(메타크릴로일옥시)-에틸 에스테르(6.59 g, 16.4 mmol) 및 트리플루오로아세트산(1.87 g, 16.4 mmol)을 클로로포름(70 ml) 중에 용해시켰다. 클로로포름(30 ml) 중 메타크릴산-2-메틸렌-부트-3-에닐 에스테르(3.75 g, 24.6 mmol)의 용액을 적가하였다. 초기에 적색 용액을 24시간 동안 실

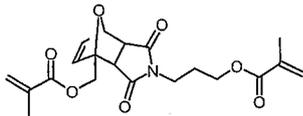
온에서 교반하고, 이때 탈색 증가가 발생하였다. 그리고나서 용액을 수성 NaHCO<sub>3</sub> 용액(5 중량%; 3 x 50 ml)으로 세척하고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 약간 적색을 띤 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, n-헥산/에틸 아세테이트 4:1)로 정제하였다. 7.22 g(13.0 mmol; 80% 수율)의 불가분성 이성질체 혼합물을 황색을 띤 오일로서 수득하였다.

[0314] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.94 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 2.84-2.95 (m, 1H), 3.07-3.20 (m, 2H), 3.44-3.56 (m, 2H), 3.78 (d, J = 12.8 Hz; 1H), 4.46-4.48 (m, 2H), 4.53-4.55 (m, 2H), 4.57-4.63 (m, 2H), 5.56-5.59 (m, 2H), 5.88-5.89 (m, 0.7H), 5.97-5.98 (m, 0.3H), 6.12 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 7.13-7.16 (m, 3H), 7.60-7.65 (m, 1H), 7.69-7.74 (m, 1H), 7.82-7.85 (m, 2H), 8.51-8.54 (m, 1H).

[0315] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 18.3, 18.3, 26.1, 26.4, 35.1, 38.9, 39.4, 61.1, 62.4, 62.6, 68.1, 68.7, 121.5, 121.6, 122.5, 122.6, 124.9, 125.8, 126.1, 128.2, 128.2, 129.0, 129.0, 129.6, 129.7, 129.8, 132.2, 135.9, 136.1, 136.7, 136.7, 143.2, 143.4, 148.1, 148.2, 161.2, 161.4, 166.0, 167.0, 167.1.

[0316] **실시예 9**

[0317] 메타크릴산-4-[3-(메타크릴로일옥시)-프로필]-3,5-디옥소-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데크-8-엔-1-일메틸 에스테르의 합성



[0318]

[0319] 1-히드록시메틸-4-(3-히드록시-프로필)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 데크-8-엔-3,5-디온(18.29 g, 72.2 mmol), 트리에틸아민(16.08 g, 159 mmol), N,N-디메틸아미노피리딘(600 mg, 5.0 mmol) 및 BHT(10 mg)를 디클로로메탄(100 ml) 중에 용해시켰다. 디클로로메탄(50 ml) 중 메타크릴산 무수물(24.49 g, 159 mmol)의 용액을 0°C에서 적가하였다. 투명한 황색 용액을 2시간 동안 -0°C에서 교반한 후, 얼음 배스를 제거하고 실온에서 교반을 계속하였다. 22시간 후, 반응 용액을 물(3 x 100 ml)로 세척하였다. 결합된 수성 상을 디클로로메탄(100 ml)으로 재추출하였다. 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발기에서 농축시켰다. 갈색을 띤 오일을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, n-헥산/에틸 아세테이트 2:1)로 정제하였다. 15.04 g(38.6 mmol, 53% 수율, 엑소 및 엔도 이성질체의 혼합물)의 황색 오일을 수득하였다.

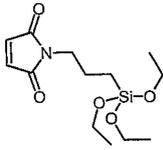
[0320] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 1.81-1.90 (m, 9.6H; 엑소/엔도), 3.04 (d, 1H; J = 6.5 Hz; 엔도), 3.10 (d, 1H; J = 6.5 Hz; 엔도), 3.31-3.35 (m, 0.4H; 엑소), 3.47-3.51 (m, 2.2H; 엑소/엔도), 3.70-3.73 (m, 0.2H; 엑소), 3.99-4.05 (m, 2.4H; 엑소/엔도), 4.41 (d, 1H; J = 12.6 Hz; 엔도), 4.63 (d, 0.2H; J = 12.8 Hz; 엑소), 4.79 (d, 0.2H; J = 12.8 Hz; 엑소), 4.84 (d, 1H; J = 12.6 Hz; 엔도), 5.15 (d, 1H; J = 1.6 Hz; 엔도), 5.32 (dd, 0.2H; J = 5.6 Hz, 1.5 Hz; 엑소), 5.67-5.69 (m, 2.2H; 엑소/엔도), 5.71-5.73 (m, 0.2H; 엑소), 6.01-6.08 (m, 2.4H; 엑소/엔도), 6.42 (d, 0.2H; J = 6.1 Hz; 엑소), 6.49-6.53 (m, 1.2H; 엑소/엔도), 6.60-6.62 (m, 1H; 엔도).

[0321] <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ = 17.8 (엔도), (17.8; 엑소), 17.9, (26.2), 26.2, (34.6), 34.9, (46.4), (47.3), 48.2, 49.7, 61.4, (61.5), 61.6, (62.0), (78.8), 80.5, 88.8 (89.1), 125.5, 126.1, (126.3), (134.3), (135.4), 135.5, (135.7), 135.8, 136.6, 137.2, 166.0, 166.4, (174.5), (174.6), 174.7, 176.0.

[0322] **실시예 10**

[0323] 메타크릴산-3,5-디옥소-4-(3-트리에톡시실릴프로필)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데크-8-엔-1-일메틸 에스테르의 합성

[0324] 단계 1: N-(3-트리에톡시실릴프로필)-말레이미드(SI126)



[0325]

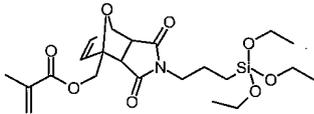
[0326] 말레산 무수물(29.42 g, 300 mmol)을 톨루엔(100 ml) 중에 현탁시켰다. 톨루엔(75 ml) 중 3-아미노프로필트리에톡시실란(66.41 g, 300 mmol)의 용액을 적가하고 반응 용액을 실온에서 교반하였다. 2시간 후, 염화아연(13.63 g, 100 mmol)을 먼저 첨가한 후, 톨루엔(75 ml) 중 헥사메틸디실라잔(60.52 g, 375 mmol)의 용액을 적가하였다. 현탁액을 환류 하에 24시간 동안 가열하고 실온으로 냉각시킨 후 셀라툼(Celatom) 상에서 여과하였다. 여과물을 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공 하에 건조시켰다. 미정제 생성물을 진공 증류로 정제하였다(bp: 125°C/0.03 mbar). 15.14 g(50.3 mmol, 17% 수율)의 무색 액체를 수득하였다.

[0327] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.41-0.49 (m, 2H), 1.08 (t, 9H; J = 7.1 Hz), 1.49-1.60 (m, 2H), 3.37 (t, 2H; J = 7.3 Hz), 3.60-3.70 (m, 6H), 6.59 (s, 2H).

[0328] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 6.1, 16.7, 20.5, 38.7, 56.8, 132.5, 169.2.

[0329] <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 79.5 MHz): δ = -46.4.

[0330] 단계 2: 메타크릴산-3,5-디옥소-4-(3-트리에톡시실릴프로필)-10-옥사-4-아자-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데크-8-엔-1-일메틸 에스테르



[0331]

[0332] 톨루엔(150 ml) 중 퍼푸릴 메타크릴레이트(8.24 g, 49.6 mmol), N-(3-트리에톡시실릴프로필)-말레이미드(14.94 g, 49.6 mmol) 및 BHT(10 mg)의 용액을 가벼운 기류의 도입에 의해 동반되는 80°C로 가열하였다. 20시간 후, 용매를 회전식 증발기에서 농축시키고 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, n-헥산/에틸 아세테이트 2:1)로 정제하였다. 5.67 g(12.1 mmol, 24% 수율, 엑소 및 엔도 이성질체의 혼합물)의 무색 오일을 수득하였다.

[0333] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.43-0.47 (m, 2.2H; 엑소/엔도), 1.06-1.10 (m, 9.9H; 엑소/엔도), 1.37-1.46 (m, 0.2H; 엑소), 1.50-1.58 (m, 2H, 엔도), 1.82 (s, 3H; 엔도), 1.84 (s, 0.3H; 엑소), 2.85 (dd, 2H, J = 28.2 Hz, 6.4 Hz; 엔도), 3.19 (t, 0.2H; J = 7.3 Hz; 엑소), 3.28 (d, 0.2H; J = 7.3 Hz; 엑소), 3.35 (t, 2H; J = 7.3 Hz; 엔도), 3.63-3.71 (m, 6.6H; 엑소/엔도), 4.38 (d, 1H, J = 12.7 Hz; 엔도), 4.56 (d, 0.1H, J = 12.7 Hz; 엑소), 4.78 (d, 0.1H, J = 12.7 Hz; 엑소), 4.87 (d, 1H, J = 12.7 Hz; 엔도), 5.15 (s, 1H; 엔도), 5.18-5.20 (m, 0.1H; 엑소), 5.48 (s, 1H; 엔도), 5.50 (s, 0.1H; 엑소), 6.00 (s, 1H; 엔도), 6.05 (s, 0.1H; 엑소), 6.22 (d, 0.1H, J = 5.4 Hz; 엑소), 6.34 (d, 1.1H, J = 5.4 Hz; 엔도/엑소), 6.45-6.47 (m, 1H; 엔도).

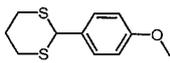
[0334] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 5.9 (엔도), 6.3 (엑소), 16.6, 19.5, 45.2 (엑소), 46.1 (엑소), 46.7 (엔도), 48.3 (엔도), 56.7, 60.0 (엔도), 60.6 (엑소), 77.9 (엑소), 79.4 (엔도), 87.9 (엔도), 78.1 (엑소), 124.6 (엔도), 124.8 (엑소), 132.8 (엑소), 134.0 (엑소), 134.1 (엑소), 134.1 (엔도), 135.5 (엔도), 135.8 (엔도), 165.1, 172.7 (엔도), 172.8 (엑소), 172.9 (엑소), 174.2 (엔도).

[0335] <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 79.5 MHz): δ = -46.6 (엑소), -46.3 (엔도).

[0336] 실시예 11

[0337] 비스-(4-메타크릴로일옥시벤조일)-디에틸케르마늄의 합성

[0338] 단계 1: 2-(4-메톡시페닐)-1,3-디티안



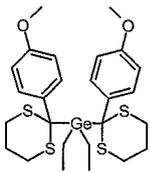
[0339]

[0340] 클로로포름(500 ml) 중 p-아니살테히드(136.2 g, 1.0 몰)의 용액에 1,3-프로판디티올(108.2 g, 1.0 몰)을 첨가하고 -10°C로 냉각하였다. 45분 동안 현탁액에 HCl 기체 스트림을 통과시켰다. 그리고나서 추가 30분 동안 0°C에서 교반을 수행한 후, 냉각 배스를 제거하고 반응 혼합물을 16시간 동안 실온에서 교반하였다. 용매를 회전식 증발기에서 제거하고 잔류물에 메탄올(300 ml)을 첨가하였다. 현탁액을 24시간 동안 실온에서 교반하고 여과시켰다. 여과 잔류물을 메탄올(50 ml)로 세척하고 진공 건조 오븐(125 mbar, 50°C)에서 건조시켰다. 219.9 g(970 mmol, 97% 수율)의 백색 고체를 수득하였다(mp: 117-119°C).

[0341] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.87 1.97 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 2.13-2.20 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>), 2.88-2.93 (m, 2H, S-CH<sub>2</sub>-), 3.02-3.09 (m, 2H, S-CH<sub>2</sub>-), 3.79 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 5.13 (s, 1H, S-CH-S), 6.85-6.87 (m, 2H, Ar-H<sup>3,5</sup>), 7.38-7.40 (m, 2H, Ar-H<sup>2,6</sup>).

[0342] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 25.1 (-CH<sub>2</sub>-), 32.2 (-CH<sub>2</sub>-), 50.1 (S-C-S), 55.3 (O-CH<sub>3</sub>), 114.1 (Ar-C<sup>3,5</sup>), 128.9 (Ar-C<sup>2,6</sup>), 131.3 (Ar-C<sup>1</sup>), 159.6 (Ar-C<sup>4</sup>).

[0343] 단계 2: 비스-[2-(4-메톡시페닐)-1,3-디티안-2-일]-디에틸게르마늄



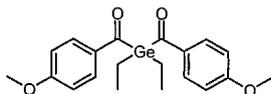
[0344]

[0345] 2-(4-메톡시페닐)-1,3-디티안(113.2 g, 500 mmol)을 보호 가스 하에 무수(absolute) THF(500 ml) 중에 용해시키고 -5°C로 냉각시켰다. n-헥산(200 ml, 500 mmol) 중 2.5 M 부틸리튬 용액을 적가하였다. 그리고나서 갈색 반응 용액을 3시간 동안 -5°C에서 교반한 후, 무수 THF(100 ml) 중 디에틸게르마늄 디클로라이드(42.0 g, 208 mmol)의 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 밤새 해당 얼음 배스에서 추가로 교반한 후, 물(200 ml) 및 에틸 아세테이트(400 ml)를 첨가하고 상을 분리시켰다. 유기 상을 물(2 x 125 ml)로 세척하고 결합된 수성 상을 에틸 아세테이트(150 ml)를 재추출하였다. 결합된 유기 상을 포화된 수성 NaCl 용액(150 ml)으로 세척하고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고, 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공 하에 건조시켰다. 잔류물에 에틸 아세테이트(100 ml)를 첨가하고 현탁액을 실온에서 교반하였다. 20시간 후, 메탄올(100 ml)을 첨가하고 추가 24시간 후 현탁액을 여과시켰다. 여과 잔류물을 에틸 아세테이트(20 ml)로 세척하고 진공 건조 오븐(125 mbar, 50°C)에서 건조시켰다. 88.8 g(153 몰, 73% 수율)의 백색 고체를 수득하였다(mp: 115-116°C).

[0346] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.15 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 4H, Ge-CH<sub>2</sub>-), 1.77-1.81 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.94-2.05 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.24-2.29 (m, 4H, S-CH<sub>2</sub>-), 2.70-2.77 (m, 4H, S-CH<sub>2</sub>-), 3.82 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 6.80-6.82 (m, 4H, Ar-H<sup>3,5</sup>), 7.78-7.80 (m, 4H, Ar-H<sup>2,6</sup>).

[0347] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 4.5 (-CH<sub>3</sub>), 10.2 (Ge-CH<sub>2</sub>-), 25.2 (-CH<sub>2</sub>-), 25.6 (S-CH<sub>2</sub>-), 51.2 (Ge-C-S), 55.2 (O-CH<sub>3</sub>), 113.3 (Ar-C<sup>3,5</sup>), 131.4 (Ar-C<sup>2,6</sup>), 132.5 (Ar-C<sup>1</sup>), 157.5 (Ar-C<sup>4</sup>).

[0348] 단계 3: 비스-(4-메톡시벤조일)-디에틸게르마늄



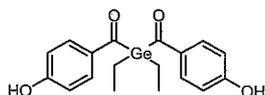
[0349]

[0350] THF(900 ml) 중 비스-[2-(4-메톡시페닐)-1,3-디티안-2-일]-디에틸게르마늄(87.21 g, 150 몰)의 용액에 물(220 ml)을 첨가하였다. 탄산칼슘(180.2 g, 1.80 몰) 및 요오드(456.9 g, 1.80 몰)를 각각 동일하게 8부분으로 나누었다. 30분의 간격 후, 각 경우에, CaCO<sub>3</sub> 및 요오드의 각 한 부분을 간헐적인 얼음 냉각을 동반하여 반응 혼합물에 첨가하였다. 첨가를 완료한 후, 반응 혼합물을 24시간 동안 실온에서 교반하고 그리고 나서 실리카겔의 박층 상에서 여과시켰다. 강력한 교반을 동반하여 색상이 완전하게 황색으로 변화할 때까지 적갈색 여과물에 포화된 수성 나트륨 디티오나이트 용액(1600 ml)을 첨가하였다. 현탁액을 여과하고 여과 잔류물을 에틸 아세테이트(400 ml)로 세척하였다. 여과물을 에틸 아세테이트(800 ml)로 희석시키고 상을 분리시켰다. 유기 상을 물(2 x 250 ml)로 세척하고 결합된 수성 상을 에틸 아세테이트(2 x 200 ml)로 재추출하였다. 결합된 유기 상을 포화된 수성 NaCl 용액(200 ml)으로 세척하고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고, 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공 하에 건조시켰다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, n-헥산/에틸 아세테이트 9:1)로 정제하였다. 38.4 g(95.9 mmol, 64% 수율)의 황색 고체를 수득하였다(mp: 47-50°C).

[0351] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.12 (t, 6H; J = 7.9 Hz, -CH<sub>3</sub>), 1.47 (q, 4H; J = 7.9 Hz, Ge-CH<sub>2</sub>-), 3.80 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 6.87-6.91 (m, 4H, Ar-H<sup>3,5</sup>), 7.71-7.75 (m, 4H, Ar-H<sup>2,6</sup>).

[0352] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 6.4 (-CH<sub>3</sub>), 9.0 (Ge-CH<sub>2</sub>-), 55.5 (O-CH<sub>3</sub>), 114.1 (Ar-C<sup>3,5</sup>), 130.5 (Ar-C<sup>2,6</sup>), 135.0 (Ar-C<sup>1</sup>), 163.8 (Ar-C<sup>4</sup>), 227.4 (C=O).

[0353] 단계 4: 비스-(4-히드록시벤조일)-디에틸게르마늄



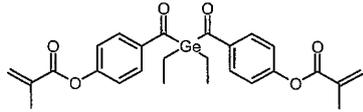
[0354]

[0355] 비스-(4-메톡시벤조일)디에틸게르마늄(8.0 g, 20.0 mmol)을 보호 가스 하에서 무수 톨루엔(200 ml) 중에 용해시키고 셀라툼(10 g) 및 염화알루미늄(9.6 g, 72.0 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 환류 하에 가열하였다. 냉각 후, 물(10 ml)을 첨가하고 현탁액을 10분 동안 실온에서 교반하였다. 용매를 회전식 증발기에서 제거하였다. 잔류물에 에틸 아세테이트(300 ml)를 첨가하였다. 현탁액을 16시간 동안 실온에서 교반하고 실리카겔의 박층 상에서 여과시켰다. 여과물을 회전식 증발기에서 농축시켰다. 유성 갈색 잔류물에 클로로포름(200 ml)을 첨가하였다. 현탁액을 16시간 동안 실온에서 교반하고 여과시켰다. 여과 잔류물을 클로로포름(80 ml)으로 세척하고 진공 건조 오븐(50°C, 125 mbar)에서 건조시켰다. 4.23 g(11.3 mmol, 57% 수율)의 담황색 고체를 수득하였다(mp: 167-168°C).

[0356] <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ = 1.04 (t, 6H; J = 7.9 Hz, -CH<sub>3</sub>), 1.38 (q, 4H; J = 7.9 Hz, Ge-CH<sub>2</sub>-), 6.88 (d, 4H; J = 8.5 Hz, Ar-H<sup>3,5</sup>), 7.58 (d, 4H; J = 8.5 Hz, Ar-H<sup>2,6</sup>), 10.53 (s, 2H, OH).

[0357] <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ = 6.1 (-CH<sub>3</sub>), 8.9 (Ge-CH<sub>2</sub>-), 115.7 (Ar-C<sup>3,5</sup>), 130.3 (Ar-C<sup>2,6</sup>), 133.3 (Ar-C<sup>1</sup>), 162.7 (Ar-C<sup>4</sup>), 225.5 (C=O).

[0358] 단계 5: 비스-(4-메타크릴로일옥시벤조일)-디에틸게르마늄



[0359]

[0360] 디클로로메탄(50 ml) 중 메타크릴산 무수물(5.89 g, 38.2 mmol) 및 BHT(10 mg)의 용액을 -5℃에서 디클로로메탄(100 ml) 중 비스-(4-히드록시벤조일)-디에틸게르마늄(6.78 g, 18.2 mmol), 트리에틸아민(3.86 g, 38.2 mmol) 및 N,N-디메틸아미노피리딘(240 mg, 2.0 mmol)의 용액에 적가하였다. 첨가를 완료한 후, 용액을 1시간 동안 -5℃에서 그리고 20시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 물(3 x 100 ml)로 세척하였다. 결합된 수성 상을 디클로로메탄(2 x 50 ml)으로 재추출하였다. 결합된 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서 건조시키고, 여과하고, 회전식 증발기에서 농축시키고 미세 진공 하에 건조시켰다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, n-헥산/에틸 아세테이트 4:1)로 정제하였다. 4.40 g(8.6 mmol, 47% 수율)의 황색 고체를 수득하였다.

[0361] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.13 (t, 6H; J = 7.9 Hz, -CH<sub>3</sub>), 1.51 (q, 4H; J = 7.9 Hz, Ge-CH<sub>2</sub>-), 2.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.79-5.77 (m, 2H, C=CH), 6.34 (s, 2H, C=CH), 7.23-7.20 (m, 4H, Ar-H<sup>3,5</sup>), 7.80-7.77 (m, 4H, Ar-H<sup>2,6</sup>).

[0362] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 6.5 (Ge-CH<sub>2</sub>-), 9.0 (Ge-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.3 (CH<sub>3</sub>), 122.3 (Ar C<sup>3,5</sup>), 128.0 (C=CH<sub>2</sub>), 129.6 (Ar-C<sup>2,6</sup>), 135.4 (C=C), 138.6 (Ar-C<sup>1</sup>), 155.0 (Ar-C<sup>4</sup>), 165.1 (C=O), 228.3 (Ge-C=O).