

## Diels-Alder 반응을 이용한 methyl 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate의 합성

이윤배\*, 성시창\*, 신은정\*, 하홍식\*\*, 박찬홍\*\*  
순천향대학교 화학공학과\* (주)JIP

e-mail: [ybchem@sch.ac.kr](mailto:ybchem@sch.ac.kr), [frei-sc@hanmail.net](mailto:frei-sc@hanmail.net), [shinej8100@hanmail.net](mailto:shinej8100@hanmail.net),  
[hongsikkr@yahoo.co.kr](mailto:hongsikkr@yahoo.co.kr), [pch2623@hanmail.net](mailto:pch2623@hanmail.net)

### Synthesis of methyl 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate via Diels-Alder Reaction

Yoon-Bae Lee\*, Si-Chang Sung\*, Eun-Jung Shin\*,  
Hong-Sik Ha\*\*, Chan-Heung Park\*\*

Dept of Chemical Engineering, Soonchunhyang University\*, (주)JIP\*\*

#### 요 약

Methyl methacrylate와 cyclopentadiene을 반응하여 Methyl 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate (MMBHC)를 합성코자 하였다. 합성된 MMBHC의 온도, solvent 변화와 촉매( $AlCl_3$ )의 사용 유무에 따른 endo, exo의 비율을 관찰하였다. 온도가 낮은 경우 온도가 높은 쪽 보다 endo비율이 높았고 촉매( $AlCl_3$ )를 사용하였을 때(약 endo : exo = 63 : 37) 촉매를 사용하지 않은 반응(endo : exo = 34 : 66)보다 endo의 비율이 높았다. methyl acrylate를 사용한 경우 같은 조건에서 endo:exo의 비율이 93.5 : 6.5로 MMA를 사용한 경우보다 endo의 비율은 좋았다. 온도가 높은 경우 수율은 좋았지만 exo의 비율이 높았고 solvent에 따라 endo, exo의 선택도는 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있었다.

#### 1. 서론

차세대 ArF 용 photoresist는 norbornene 유도체를 사용하여 만들 수 있는데 몇 가지 중요한 성질이 필요하다. 이중 carboxyl기는 표면에 접착성을 증가시키며, norbornene 계와 같은 입체 장애가 큰 구조는 etching의 저항성을 주는 것으로 알려져 있다. 이 norbornene 계의 monomer는 Diels-Alder 반응으로 합성될 수 있으며 초기에 간단한 화합물(acrylyol chloride)을 dienophile로 하여 먼저 반응시켜 비교적 간단한 norbornene 유도체를 만든 후 복잡한 구조로 바꾸거나, 처음부터 직접 복잡한 구조의 dienophile 과 반응시켜 만들 수도 있다. 합성된 norbornene monomer는 대부분이 endo형으로 존재한다고 알려져 있으나 여러 가지 다른 비율의 monomer는 etching 능력에 영향을 미칠 수 있다. 정확한 endo/exo의 비의 monomer를 얻기 위하여 Lewis의 산이나 용매를 적절하게 사용으로 조절 가능하다.

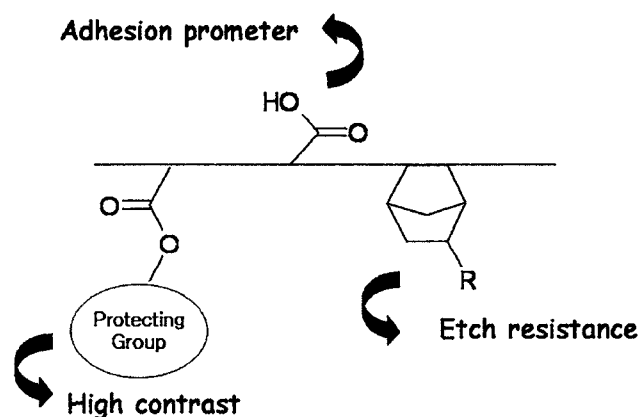


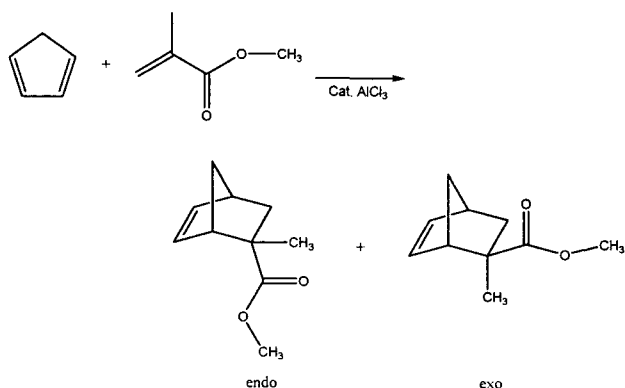
그림. 1 ArF Photo-Resist for Lithography

norbornene 유도체는 생물학적 활동에 의해 만들어지나 cyclopentadiene(CPD)와 아세틸렌, 에틸렌, isoprene, butadiene, methyl methacrylate(MMA) 등과 같이 비교적 단순한 불포화 유기화합물과 특수 촉매 존재 하에 Diels-Alder반응시켜 2,5-norbornadiene

(NBD), norbornene(NB) 또는 그의 유도체를 합성할 수 있다.

루이스산( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$  등)은 이 반응에 잘 알려진 촉매이다. Diels-Alder 반응은 HOMO/LUMO의 에너지 차가 가장 적은 상태에서 최적의 안정화 에너지를 얻는 반응이다. Lewis산 혹은 일부 양성자 주개의 경우 반응을 촉매화하여 전이상태 에너지를 낮출 수 있다. 내향첨가규칙을 극대화하기 위해서는 첫째 반응온도를 최소화하여 속도론적으로 우세한 내향첨가의 증대와 둘째 가능하면 Lewis산을 사용 LUMO의 에너지를 낮추어 HOMO의 에너지와 근접케하여 반응성을 증대할 필요가 있다.

본 연구에서는 MMA와 CPD를 반응하여 Diels-Alder 반응을 통하여 Methyl 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate(MMBHC)를 합성코자 하였다. 이 일반적으로 CPD와 methyl acrylate의 반응에서 endo-stereoisomer(ethanol에서 endo = 84 %)로 일어난다. 하지만 MMA는 exo-stereoisomer(ethanol에서 exo = 65 %)이다. Diels-Alder 반응은 온도, 촉매, 용매, dienophile의 변화에 따라 endo, exo 비율이 변한다. dienophile은 MMA를 사용하고 diene은 CPD를 이용하여 합성하였다. (Scheme 2.)



Scheme 2. Synthesis of MMBHC.

## 2. 실험

### 2.1 CPD의 준비

CPD는 상온에서 불안정한 상태로 존재하기 때문에 dicyclopentadiene(DCPD)를 열분해 하여 CPD의 상태로 만들어야 한다. 100 mL의 3-neck round bottom flask에 paraffin oil(혹은 silicon oil)을 넣고 190 °C로 가열한다. 20 mL의 DCPD를 funnel을 이용하여 떨어뜨리면 생성된 물질은 ice bath를 이용

하여 회수한다. 회수된 생성물은 50 °C에서 증류하여 순수한 CPD를 만들고 0°C이하에서 보관한다.

### 2.2 MMBHC의 합성

3-neck round bottom flask에 건조된 benzene 1600 mL를 넣고  $\text{N}_2$  가스를 계속 불어주면서 aluminum chloride 1.88 mol을 넣고 잘 섞이도록 교반한다. 0 °C를 유지하면서 1.5 hr정도 지난 후 2.137 mol의 MMA를 넣어주고 15 min 더 저어준다. 순수한 CPD를 2.537 mol 떨어뜨리고 0 °C에서 4 hr 후 반응을 종결시켰다. 반응물을 여과한 후 분별깔때기에 옮겨 생성물 속에 있는 촉매를 HCl용액으로 제거시켜 주었다. 유기층에  $\text{MgSO}_4$ 를 사용하여 수분을 완전히 제거한 후 감압건조를 하여 용매를 제거하였다. 생성물은 H-NMR, GC,를 사용하여 분석한다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1.에서 온도가 낮은 경우 온도가 높은 쪽 보다 endo비율이 높은 것을 알 수 있고 촉매( $\text{AlCl}_3$ )를 사용하였을 때 촉매를 사용하지 않은 반응보다 endo의 비율이 높은 것을 알 수 있다. methyl acrylate를 사용한 경우 같은 조건에서 endo : exo의 비율이 93.5 : 6.5로 MMA를 사용한 경우보다 endo-stereoisomer이었다. 온도가 높은 경우 수율은 좋았고 Benzene, Toluene, MC, Ethyl ether 순으로 좋았다. Acetonitrile은 반응 중 영김현상이 일어났다.

Table 1. Synthesis of MMBHC under different Temperatures, Solvents, Catalysts.

solvent	Temp. (°C)	Time (hr)	Yield (%)	Exo(%)	Endo(%)
benzene <sup>a</sup>	0	4	82.47	6.5	93.5
benzene <sup>b</sup>	81	18	40.74	66.24	33.76
MC	0	4	68.86	36.5	63.5
Benzene	0	4	75.24	36.53	63.47
Toluene	0	4	67.17	36.51	63.49
Ethyl ether	0	4	52.31	38.63	61.37
Acetonitrile	0	4	polymerization		
MC	40	4	78.14	39.66	60.34
Benzene	81	4	95.51	42.16	57.84
Toluene	110	4	91.73	45.28	54.92
Ethyl ether	34	4	61.39	41.19	58.81
Acetonitrile	81	4	polymerization		

a. CPD + methyl acrylate  $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$

5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate(MBHC),

b. No catalyst

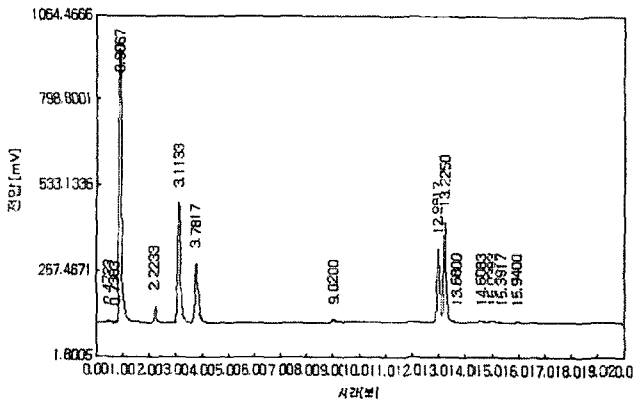
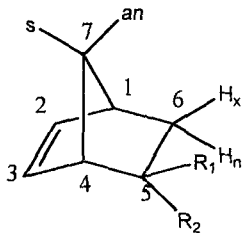


Fig 1. GC of MMBHC

영린 M600D GC(column : DB-wax, 30 m)를 사용하여 분석 하였다. 1분대에 CPD, 3.8분에 MMA, 9분에 DCPD 13분에 MMBHC가 나왔고 endo형태가 뒤에 exo형태가 앞에 나왔다. 두 면적비로 endo : exo비율을 측정하였다.

Table 2. H-NMR spectra of compounds,  $\delta$ , ppm



$R_1=H, R_2=COOCH_3$ (MBHC),  
 $R_1=CH_3, R_2=COOCH_3$ (MMBHC(endo)),  
 $R_1=COOCH_3, R_2=CH_3$ (MMBHC(exo))

	I MBHC	II MMBHC (endo)	III MMBHC (exo)
$H^1$	2.91	2.78	2.78
$H^2$			
$H^3$	5.9~6.1	5.98~6.2	5.98~6.2
$H^4$	2.94	3.02	3.02
$H^5_{endo}$	3.18	-	-
$H^5_{exo}$	1.28	-	-
$H^{6n}$	1.8	2.39	2.47
$H^{6x}$	1.8	1.99	1.89
$H^7$	1.24~1.28	1.89~1.97	1.89~1.97
$R_1$	3.66	3.6	1.1
$R_2$	1.38	1.4	3.7

Table 2.는 I,II,III은 모두 촉매를 사용하였고 I은 endo형태로  $-OCH_3$ 의 피크는  $\delta$  3.6 ppm에서 보

였고 II은 endo형태를 III은 exo형태를 보여준다. endo일 때  $-OCH_3$ 는  $\delta$  3.6 ppm,  $-CH_3$ 는  $\delta$  1.4 ppm에서 피크가 나타났고 exo일 때  $-OCH_3$ 는  $\delta$  1.1 ppm에서  $-CH_3$ 는  $\delta$  3.7 ppm에서 보였다. 촉매를 사용하지 않은 경우에는 피크의 면적이 반대로 나타났음을 알 수 있다. 면적 비에서 endo : exo비율은 약 6 : 4임을 알 수 있다.

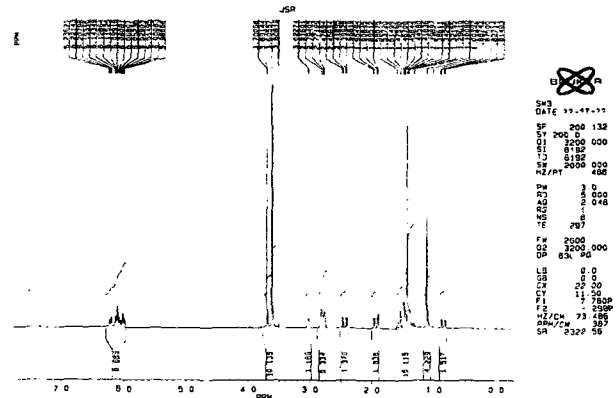


Fig1. H-NMR of MMBHC (use  $AlCl_3$ )

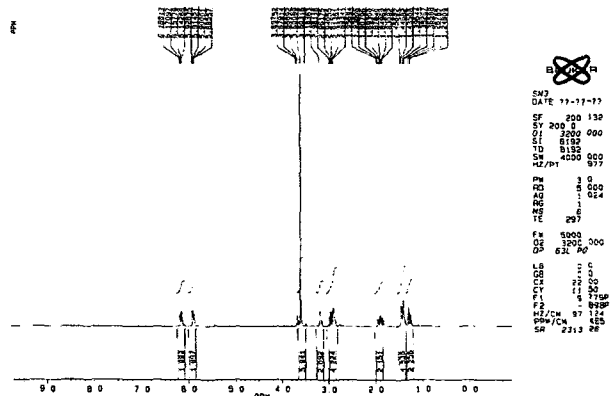


Fig2. H-NMR of MBHC

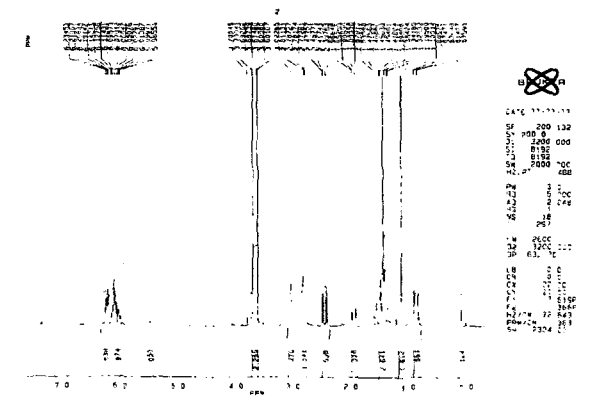


Fig3. H-NMR of MMBHC (no catalysis)

## 4. 결론

합성된 MMBHC은 온도가 낮은 경우 온도가 높은 쪽 보다 endo비율이 높았다. 촉매( $AlCl_3$ )를 사용하였을 때(endo : exo = 63 : 37) 촉매를 사용하지 않은 반응(endo : exo = 34 : 66)보다 endo의 비율이 높은 것을 알 수 있다. methyl acrylate를 사용한 경우 같은 조건에서 endo : exo의 비율이 93.5 : 6.5로 MMA를 사용한 경우보다 endo의 비율은 좋았다. 온도가 높은 경우 수율은 좋았지만 endo의 비율이 낮았고 solvent에 따라 endo, exo의 선택도는 큰 차이를 보이지 않았다.

## 참고문헌

- [1] Kas'yan, A.O., Tarabara, I.N., Zlenko, E.T., Okovityi, S.I., and Kas'yan, L.I., *Zh. Org. Khim.*, 1999, vol. 35, no. 7, pp.1042-1055.
- [2] Walborsky, H.W., Barach, L., and Davis, T.C., *Tetrahedron*, 1963, Vol 19, no. 12, pp.2333-2339.
- [3] Sauer, J. and Kredel, J., *Tetrahedron Lett.*, 1966, vol. 7, no.51, pp.6359-6363.
- [4] Denis E. Ryono and Goredon Marc Loudon., *Journal of the American Chemical Society*, 1976, 98. pp 1889-1895.
- [5] E.G. Mamedov., *Russian Journal of Organic Chemistry*. Vo. 37, No, 2m 2001, pp. 217-222.
- [6] Akhmedov, I.M., Madedov, E.G., gusinov, M.M, and Mamedov, A.A., *Zh. Org. Khim.*, 1978, vol. 14, no. 6, pp.1197-1199.
- [7] Anil Kumar and Sanjay S. PaWar *J. Org. Chem.* 2004, 69, pp. 1419-1420.
- [8] 조성환, 서울대학교 응용화학부, Synthesis of norbornene via diels-alder reaction pp.26-30.