

# 5-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylates의 합성

이윤배\*, 전준호\*, 성언경\*, 마동환\*

\*순천향대학교 화학공학과\*, (주)JIP

e-mail: ybchem@sch.ac.kr, joonho81@hanmail.net,

vava7431@naver.com, magma3961@hanmail.net

## Synthesis of 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylates

Yoon-Bae Lee\*, Joon-Ho Jun\*, Un-Gyung Sung\*, Dong-Hwan Ma\*

\*Dept of Chemical Engineering, Soonchunhyang University\*

### 요 약

Methacrylate와 Cyclopentadiene을 반응하여 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate (MBHC)를 합성하고 만들어진 MBHC를 Column Chromatography를 이용하여 Endo와 Exo를 분리하였고, MBHC에 붙는 작용기에 따른 수율 및 Endo, Exo의 비율을 확인하였다.

### 1. 서론

감광성 고분자는 대표적인 기능성 고분자 재료로서 각종 정밀 전자/정보 산업제품 생산에 실용화된 유기 감광재료인데, 현재의 발달된 첨단기술 산업에 중요하게 이용된다. 미세형상 가공에 이용되는 Photoresist(이하 PR)는 현재의 고도로 발전한 인쇄와 반도체 및 전자·정보 산업의 중요한 소재이고 또한 광경화 표면 코팅 재료로 널리 사용된다. 감광성 고분자를 이용하면 미세정밀가공이 가능하고, 종래의 열에 의한 작업(열반응)보다 상당한 에너지 및 원료의 절감이 이루어지고 작은 설치 공간에서 작업을 깨끗이 신속·정확하게 수행할 수 있는 장점이 있다.

Deep UV 영역에서 투명하며 안정한 PHST base polymer가 ArF 영역에서는 빛을 흡수함으로써 더 이상 resist로서의 기능을 할 수가 없게 되어 새로운 ArF 용 resist 재료가 필요하게 되었다.

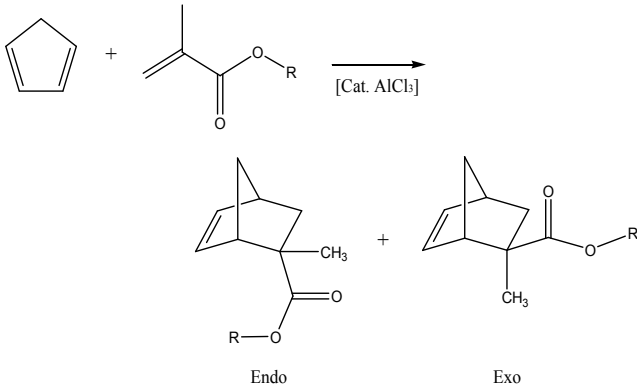
ArF 용 PR은 norbornene 유도체를 사용하여 만들 수 있는데 여기에 몇 가지 중요한 성질이 필요하다.

이중 carboxyl기는 표면에 접착성을 증가시키며,

norbornene 계와 같은 입체 장애가 큰 구조는 etching의 저항성을 주는 것으로 알려져 있다. 이 norbornene 계의 monomer는 Diels-Alder 반응에서 diene은 dienophile과 결합 하여 6각 고리화합물을 쉽게 만들 수 있다. 초기에 비교적 간단한 norbornene 유도체를 만든 후 복잡한 구조로 바꾸거나, 처음부터 직접 복잡한 구조의 dienophile과 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 반응온도 또는 용매의 선택 등을 적절하게 사용함으로써 그 조절 가능하다.

본 연구에서는 Methacrylate와 Cyclopentadiene(이하 CPD)을 Diels-Alder 반응을 통해 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate(이하 MBHC)를 합성하고자 하였다.

본 실험에서 dienophile으로 Methyl Methacrylate, Ethyl Methacrylate *t*-Butyl Methacrylate를 사용하였으며, diene으로 CPD를 이용하고 AlCl<sub>3</sub>를 촉매로 하여 합성하였다. (Scheme 1.)



Scheme 1. Synthesis of MBHC.

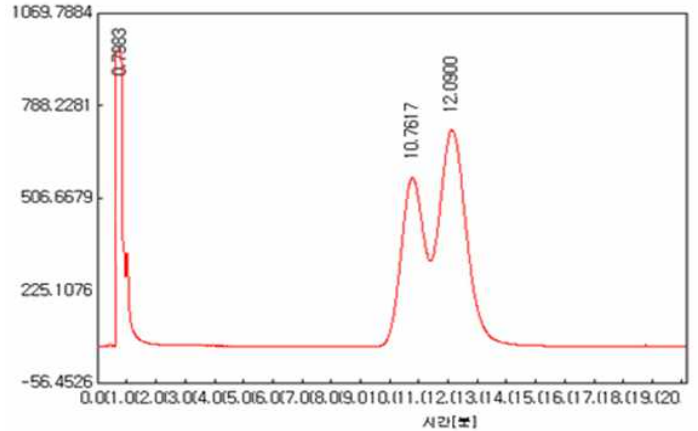


Fig 1. GC of MMBHC.

## 2. 실험

### 2.1 CPD의 준비

CPD는 상온에서 불안정한 상태로 존재하기 때문에 dicyclopentadiene(이하 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 이용하여 회수한다. 회수된 생성물은 50 °C에서 증류하여 순수한 CPD를 만들고 0 °C이하에서 보관한다.

### 2.2 MBHC의 합성

3-neck round bottom flask에 건조된 Toluene 1600 mL를 넣고 N<sub>2</sub> 가스를 계속 불어주면서 aluminum chloride 1.88 mol을 넣고 잘 섞이도록 교반한다. 상온을 유지하면서 1.5 hr정도 지난 후 2.137 mol의 methacrylate를 넣어주고 15 min 더 저어준다. 순수한 CPD를 2.537 mol 떨어뜨리고 상온에서 4 hr 후 반응을 종결시켰다. 반응물을 여과한 후 분별깔때기에 옮겨 생성물 속에 있는 촉매를 HCl 용액으로 제거시켜 주었다. 유기층에 MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 수분을 완전히 제거한 후 감압 건조를 하여 용매를 제거하였다. 생성물은 <sup>1</sup>H-NMR, GC, CC를 사용하여 분석한다.

## 3. 결과 및 고찰

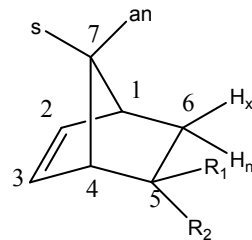
영린 M600D GC(column : DB-wax, 30 m)를 사용하여 분석 하였다.

Fig. 1은 MMBHC의 GC 이다. 10분대에 exo를 12분대에 endo형태를 확인 할 수 있다.

		I MMBHC	II EMBHC	III <i>t</i> -BMBHC
Endo	RT(분)	10.76	12.31	15.11
	면적%	12.09	14.08	16.29
Exo	RT(분)	31.16	28.83	33.31
	면적%	48.81	41.69	12.37
Endo : Exo		6.1 : 3.9	5.6 : 4.4	2.7 : 7.3
수율		95.49%	92.21%	59.22%

Table 1. GC of MBHCs

Table. 1에서는 각각의 합성물에 대한 Endo : Exo의 수율 및 비율을 나타내 주고 있다..



R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=COOR (MBHC(Endo))  
 R<sub>1</sub>=COOR, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> (MBHC(Exo))

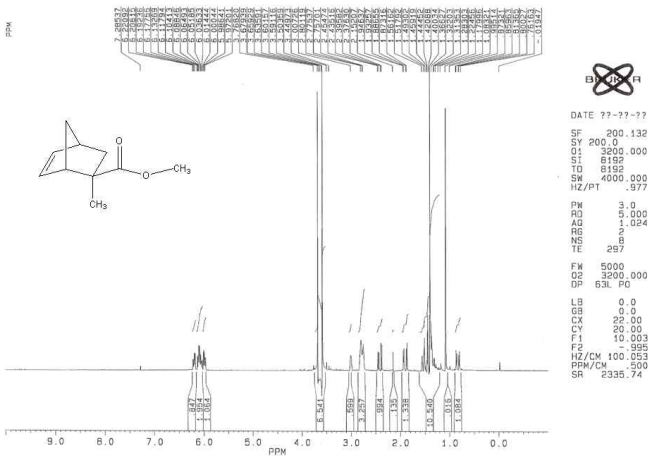


Fig 2. <sup>1</sup>H-NMR of MMBHC (use AlCl<sub>3</sub>)

	I MMBHC (Endo)	II MMBHC (Exo)
H <sup>1</sup>	2.75	2.80
H <sup>2</sup>	5.97~6.22	5.97~6.22
H <sup>3</sup>		
H <sup>4</sup>	3.00	3.00
R <sub>1</sub>	3.68	3.59
R <sub>2</sub>	1.44	1.40
H <sup>6</sup>	2.44	2.38
H <sup>7</sup>	1.94	1.88

Table 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra of compounds, δ, ppm

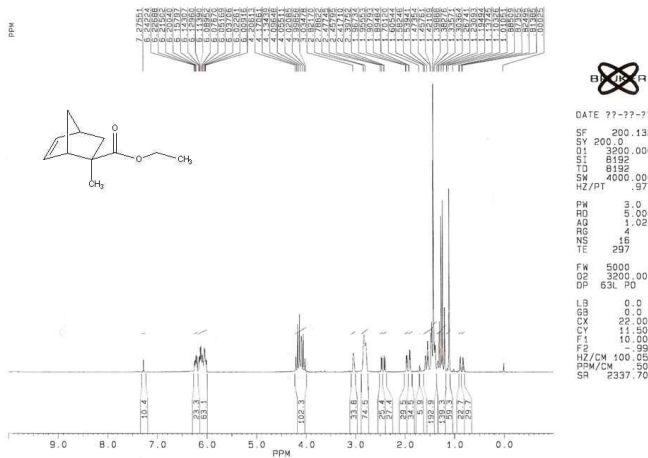


Fig 3. <sup>1</sup>H-NMR of EMBHC (use AlCl<sub>3</sub>)

	I EMBHC (Endo)	II EMBHC (Exo)
H <sup>1</sup>	2.82	2.78
H <sup>2</sup>	6.00~6.24	6.00~6.24
H <sup>3</sup>		
H <sup>4</sup>	3.03	3.03
R <sub>1</sub>	1.54	4.05
R <sub>2</sub>	4.15	1.42
H <sup>6</sup>	2.46	2.40
H <sup>7</sup>	1.96	1.90

Table 3. <sup>1</sup>H-NMR spectra of compounds, δ, ppm

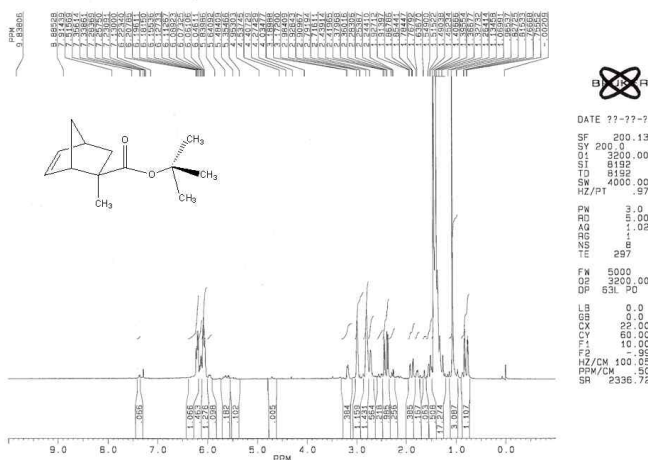


Fig 4. <sup>1</sup>H-NMR of t-BMBHC (use AlCl<sub>3</sub>)

	I t-BMBHC (Endo)	II t-BMBHC (Exo)
H <sup>1</sup>	2.79	2.71
H <sup>2</sup>	6.04~6.22	6.04~6.22
H <sup>3</sup>		
H <sup>4</sup>	2.98	2.98
R <sub>1</sub>	-	1.39
R <sub>2</sub>	1.45	-
H <sup>6</sup>	2.42	2.37
H <sup>7</sup>	1.92	1.86

Table 4. <sup>1</sup>H-NMR spectra of compounds, δ, ppm

Fig 2-4와 Table 2-4에서는 각각의 MBHC에 대한 Endo와 Exo형태의  $^1\text{H-NMR}$  흡수 피크를 보여 주고 있다.

일반적으로 endo형의 경우 -OCR 기가 C2-C3의 이중결합과 더 근접해 있으므로 down field에서 흡수가 나타나는 것으로 해석하여 구조를 확인하였다.

MBHC의 Endo : Exo 비에서 Alkyl기가 커짐에 따라 Exo의 비율이 더 커짐을 알 수 있었다. 이는 Alkyl기의 크기가 커짐에 따라 norbornene과 Alkyl기와의 입체장애적 효과가 커져 Endo보다는 Exo 지향적이 됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

Diels-Alder 반응을 통해 합성된 5-methylbicyclo [2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylates를 Column Chromatography를 이용하여 각각의 화합물에 대한 Endo와 Exo를 분리해 GC로 비율을 측정하고  $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 Endo, Exo 화합물의 그 구조를 확인하였다.

#### 감사의 글

본 실험을 위해 함께 실험을 도와준 순천향대학교 화학공학과 백성균, 이승기, 김미선에게 진심으로 감사드립니다.

#### 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., Mamedov, 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.*

m. 2004, 69, pp. 1419-1420.

[8] 조성환, 서울대학교 응용화학부, *Synthesis of norbornene via diels-alder reaction* pp.26-30.

[9] 이운배, 성시창, 신은정, 하홍식, 박찬홍, 순천향대학교 화학공학과, *Diels-Alder 반응을 이용한 methyl 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate의 합성* pp.265-268.

[10] 이운배, 전준호, 유진이, 성언경, 순천향대학교 화학공학과, *Ethyl 5-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate의 합성* pp.323-325