

# Ethyl 5-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate의 합성

이윤배\*, 전준호\*, 유진이\*, 성언경\*  
순천향대학교 화학공학과\* (주)JIP

e-mail: ybchem@sch.ac.kr, joonho81@hanmail.net,  
j19i84n@hanmail.net, vava7431@naver.com

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

Yoon-Bae Lee\*, Joon-Ho Jun\*, Jin-yi Yoo\*,  
Un-Gyung Sung\*

Dept of Chemical Engineering, Soonchunhyang University\*

### 요 약

Ethyl methacrylate와 cyclopentadiene을 반응하여 Ethyl 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate (EMBHC)를 합성하고 만들어진 EMBHC를 Column Chromatography를 이용하여 endo와 exo를 분리해 GC를 이용하여 그 비율을 측정하였고 <sup>1</sup>H-NMR을 이용하여 endo와 exo 화합물의 구조를 확인하였다.

### 1. 서론

반도체의 미세화와 집적도를 위해 적합한 photo-resist(이하 PR)의 개발이 필요하다. ArF 용 PR은 benzene 고리를 사용 할 수 없기 때문에 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 용매를

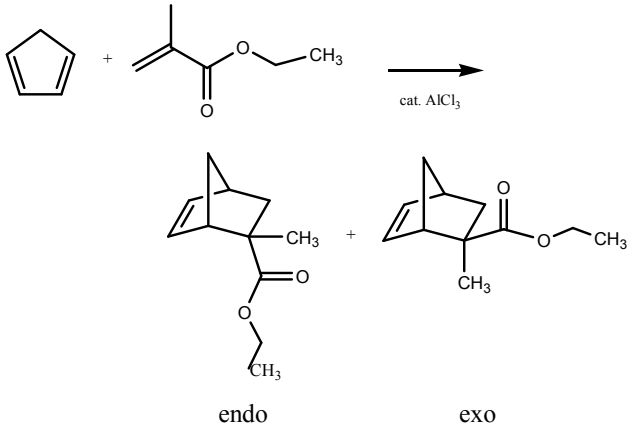
적절하게 사용함으로써 그 조절 가능하다.

루이스산( $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $BF_3 \cdot OEt_2$  등)은 이 반응에 잘 알려진 촉매이다. Diels-Alder 반응은 HOMO/LUMO의 에너지 차가 가장 적은 상태에서 최적의 안정화에너지를 얻는 반응이다. Lewis산 혹은 일부 양성자 주개의 경우 반응을 촉매화 하여 전이 상태 에너지를 낮출 수 있다. 내향첨가규칙을 극대화하기 위해서는 첫째 반응온도를 최소화하여 속도론적으로 우세한 내향첨가의 증대와 둘째 가능하면 Lewis산을 사용 LUMO의 에너지를 낮추어 HOMO의 에너지와 근접하게 하여 반응성을 증대할 필요가 있다.

본 연구에서는 Ethyl methacrylate(이하 EMA)와 cyclopentadiene(이하 CPD)을 Diels-Alder 반응을 통해 Ethyl 5-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-5-carboxylate(이하 EMBHC)를 합성 하고자 하였다. 일반적으로 CPD와 Ethyl acrylate의 반응에서 endo가 더 많이 (endo = 84 % at ethanol) 생성되지만 EMA에서는 exo가 더 많이(exo = 65 % at ethanol) 생성된다.

일반적으로 Diels-Alder 반응은 온도, 촉매, 용매,

dienophile의 변화에 따라 endo, exo 비율이 변한다. 본 실험에서 dienophile은 EMA를 사용하고 diene은 CPD를 이용하고 AlCl<sub>3</sub>를 촉매로 하여 합성하였다. (Scheme 1.)



Scheme 1. Synthesis of EMBHC.

## 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 EMBHC의 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 EMA를 넣어주고 15 min 더 저어준다. 순수한 CPD를 2.537 mol 떨어뜨리고 상온에서 4 hr 후 반응을 종결시켰다. 반응물을 여과한 후 분별할 때기에 옮겨 생성물 속에 있는 촉매를 HCl 용액으로 제거시켜 주었다. 유기층에 MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 수분을 완전히 제거한 후 감압건조를 하여 용매를 제거하였다. 생성물은 <sup>1</sup>H-NMR, GC, CC를 사용하여 분석한다.

## 3. 결과 및 고찰

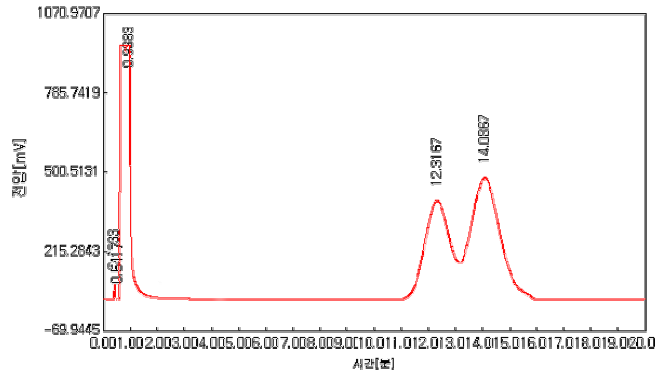
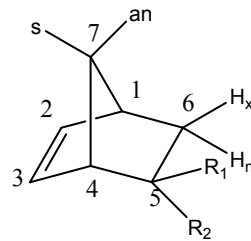


Fig 1. GC of EMBHC

영린 M600D GC(column : DB-wax, 30 m)를 사용하여 분석 하였다. 1분대에 CPD, 12분과 14분대에 EMBHC의 endo형태가 뒤에 exo형태가 앞에 나왔다. 두 면적비로 endo : exo 비율은 59 : 41 로 측정되었다.



R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=COOCH<sub>3</sub> (EMBHC(endo))

R<sub>1</sub>=COOCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> (EMBHC(exo))

	I EMBHC (endo)	II EMBHC (exo)
H <sup>1</sup>	2.78	2.78
H <sup>2</sup>	5.98~6.2	5.98~6.2
H <sup>3</sup>		
H <sup>4</sup>	3.02	3.02
H <sup>5</sup> <sub>endo</sub>	-	-
H <sup>5</sup> <sub>exo</sub>	-	-
H <sup>6n</sup>	2.39	2.47
H <sup>6x</sup>	1.99	1.89
H <sup>7</sup>	1.89~1.97	1.89~1.97
R <sub>1</sub>	3.6	1.1
R <sub>2</sub>	1.4	3.7

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

Table 1.에서 I 은 endo형태를 II는 exo형태의 <sup>1</sup>H-NMR 흡수 피크를 보여 주고 있다. endo일 때 -OCH<sub>3</sub>는 δ 4.15(q, J= 7.1 Hz, 2H), -CH<sub>3</sub>는 δ 1.30 (t, J=7.1 Hz, 3H)에서 피크가 나타났고 exo일 때 -OCH<sub>3</sub>

