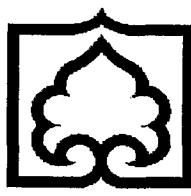


١٣٢٤



دانشگاه تجوان
دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

سنتز مشتقات فوران از نمک های وینیل تری فنیل فسفونیوم
در حضور نانو کاتالیزگر بتا - سیکلود استرین

عالیه غمخواری



استاد راهنما:

دکتر علی رمضانی

استاد مشاور:

دکتر نادر نوشیرانزاده

تیر ۱۳۸۷

۱۲۳۷۰

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

تاریخ: ۱۳۹۶/۸/۲۹

شارع: شماره: ۲۱۴

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد
خانم عالیه غمخواری رشته شیمی گرایش آلب

نحوت عنوان: سنتز مشتقات فوران از نمک های وینیل تری فنیل فسفونیم در حضور نانو کاتالیزگر - سیکلودکسترین

در تاریخ ۱۳۹۶/۸/۲۰ با حضور هیأت محترم دوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:

قبول (با درجه عالی امتیاز: ۱۹/۷.۱) دفاع مجدد مردود

۱- عالی (۱۸-۲۰)

۲- بسیار خوب (۱۶-۱۷/۹۹)

۳- خوب (۱۴-۱۵/۹۹)

۴- قابل قبول (۱۲-۱۳/۹۹)

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
- استاد راهنما	دکتر علی رمضانی	استاد	
- استاد مشاور	دکتر نادر نوشیران زاده	استاد دیار	
- استاد ممتحن داخلی	دکتر عباس عزیزیان	استاد دیار	
- استاد ممتحن خارجی	دکتر فرزین مرندی	استاد دیار	
- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محمد ابراهیمی	استاد دیار	
دکتر محمدعلی اسماعلی سرپرست آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده علوم			
دکتر نعمت‌الله‌شی مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه دانشکده فنی و فنی تخصصی			

تقدیم به آنان که:

داستان تنها ی ام را در پس لبخند و صبر پوشاندن تا با
شادی ببالم

و در لحظه های پریشانی ام با نگاه مهر بانشان پناهم دادن تا
آزاد و آرام بنوسم.

پدر و مادر عزیزم

تقدیر و تشکر:

سپاس و ستایش پروردگار یکتا را که توفیق اجرای این تحقیق را به من عطا نمود.

صمیمانه‌ترین تشکر و قدردانی‌ام را به استاد ارجمند جناب آقای دکتر علی رمضانی که مرا در کسب دانش و تجربه یاری نمودند تقدیم می‌دارم.

از زحمات استاد مشاورم جناب آقای دکتر نادر نوشیران‌زاده کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از جناب آقای دکتر فرزین مرندی و جناب آقای دکتر عباس عزیزان که زحمت داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشتند کمال تشکر را دارم.

از پدر و مادر، برادرانم و خواهرانم که در طول مدت تحصیل همواره مشوق و پشتیبان من بودند کمال تشکر را دارم و امیدوارم که همواره موفق و مؤید باشند.

از تمامی دوستانم و دانشجویان آزمایشگاه شیمی آلی کمال تشکر را دارم.

فهرست مطالب

۱	فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات گذشته
۲	۱-۱ مقدمه
۲	۱-۱-۱) واکنش ویتیگ
۳	۱-۱-۲) استرئوشیمی واکنش ویتیگ
۴	۱-۱-۳) انواع واکنش ویتیگ
۴	۱-۱-۴) واکنش ویتیگ بین مولکولی
۶	۱-۲-۱) واکنش ویتیگ درون مولکول
۷	۱-۲-۲) واکنش ویتیگ بیس ویتیگ
۷	۱-۲-۳) فوران
۹	۱-۳-۱) واکنش های جانشینی الکتروفیلی
۱۱	۱-۳-۲) واکنش آلکیلاسیون و آسیلاسیون فوران
۱۱	۱-۳-۳) متالاسیون فوران
۱۱	۱-۳-۴) استخلاف دار شدن مشتقات فوران
۱۳	۱-۳-۵) انواع روش های سنتز فوران
۱۵	۱-۳-۶) انواع روش های سنتز فوران استخلاف شده
۱۶	۱-۳-۷) سنتز مشتقات [b] بنزو فوران
۱۷	۱-۴) بتا-سیکلولد کسترین

- ۱۸ ۱-۴-۱) ساختار و خواص عمومی سیکلودکسترين‌ها
- ۱۹ ۱-۴-۲) اثر کاتالیزگری بتا - سیکلودکسترين
- ۲۰ فصل دوم: (سنتر مشتقات فوران از نمک‌های وینیل‌تری‌فنیل‌فسفونیوم در حضور
نانوکاتالیزگر بتا-سیکلودکسترين)
- ۲۱ ۱-۲-۱) مواد شیمیایی و دستگاه‌های به کار رفته
- ۲۳ ۱-۲-۲) روش کار عمومی برای سنتر دی‌آلکیل-۸-اکسو-۸a-۲،۲،۲-تری‌فلوروواتوكسی) ۸a-دی‌هیدرو- H_2 -ایندو[۲،۱-*b*] دی‌کربوکسیلات.
- ۲۴ ۱-۲-۲-۲) مکانسیم واکنش
- ۲۶ ۱-۲-۲-۳) استفاده از نانو کاتالیزگر بتا-سیکلو دکسترين
- ۲۷ ۱-۲-۲-۴) تهیه تک بلور از دی‌متیل-۸-اکسو-۸a-۲-تری‌فلورو‌اتوكسی) ۸a-دی‌هیدرو- H_2 -ایندو[۲،۱-*b*] فوران-۲،۳-دی‌کربوکسیلات
- ۲۷ ۱-۳-۲) روش کار عمومی برای سنتر دی‌آلکیل-۸-اکسو-۸a-۲-کلرو‌بنزیل) ۸a-دی‌هیدرو- H_2 -ایندو[۲،۱-*b*] فوران-۲،۳-دی‌کربوکسیلات.
- ۲۸ ۱-۳-۲-۲) مکانسیم واکنش
- ۳۰ ۱-۳-۳-۲) استفاده از نانو کاتالیزگر بتا-سیکلو دکسترين
- ۳۱ ۱-۴-۲) روش کار عمومی برای سنتر آlkیل-۸-اکسو-۸a-متوكسی ۸a-دی‌هیدرو- H_2 -ایندو[۲،۱-*b*] فوران-۲،۳-دی‌کربوکسیلات.
- ۳۱ ۱-۴-۲-۲) مکانسیم واکنش
- ۳۳ ۱-۴-۳-۲) استفاده از نانو کاتالیزگر بتا-سیکلو دکسترين

فصل سوم: خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی

۳۴

۱-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی دی متیل-۸-اکسو-۸a-۲،۲،۲-تری-

۳۵

فلورواتوکسی)۸،۸a-دی هیدرو- H_2 -ایندو[۲،۱-*b*]فوران-۲،۳-دی کربوکسیلات.

۲-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی دی اتیل-۸-اکسو-۸a-۲،۲،۲-تری-

۴۳

فلورواتوکسی)۸،۸a-دی هیدرو- H_2 -ایندو[۲،۱-*b*]فوران-۲،۳-دی کربوکسیلات.

۳-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی دی متیل-۸-اکسو-۸a-۸-{(۴-کلروبنزیل)

۵۳

اکسی}۸،۸a-دی هیدرو- H_2 -ایندو[۲،۱-*b*]فوران-۲،۳-دی کربوکسیلات.

۴-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی دی اتیل-۸-اکسو-۸a-{(۴-کلروبنزیل)

۶۲

اکسی}۸،۸a-دی هیدرو- H_2 -ایندو[۲،۱-*b*]فوران-۲،۳-دی کربوکسیلات.

۵-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی دی متیل-۸-اکسو-۸a-(متوکسی)۸،۸a-

۷۲

دی هیدرو- H_2 -ایندو[۲،۱-*b*]فوران-۲،۳-دی کربوکسیلات

۶-۳ خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی دی اتیل-۸-اکسو-۸a-(متوکسی)۸،۸a-

۸۰

دی هیدرو- H_2 -ایندو[۲،۱-*b*]فوران-۲،۳-دی کربوکسیلات.

فهرست جدول‌ها



فصل دوم

۲۶

جدول ۱-۲ تأثیر نانوکاتالیزگر بتا-سیکلودکسترین در سنتز (a,b)

۳۰

جدول ۲-۲ تأثیر نانوکاتالیزگر بتا-سیکلودکسترین در سنتز (c,d)

جدول ۲-۳ تاثیر نانو کاتالیزگر بتا-سیکلودکسترین در سنتز ۹(e,f)

فهرست شکل‌ها



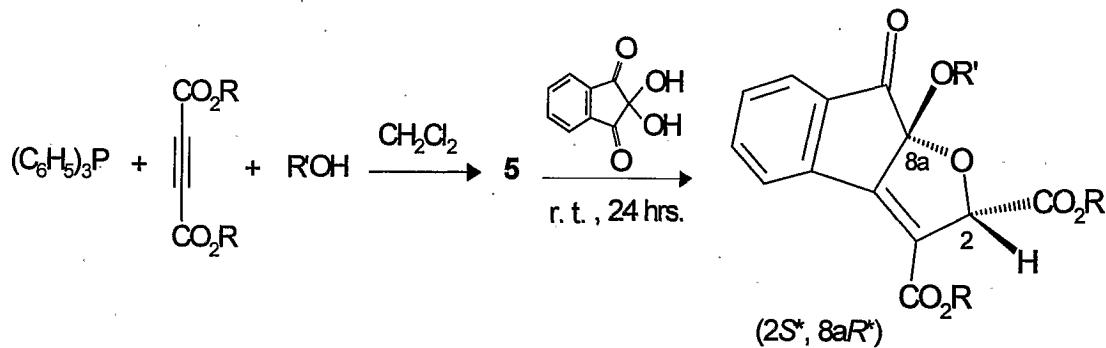
- | | |
|----|--|
| ۳۵ | فصل سوم |
| ۳۶ | شکل ۱-۳ طیف ^1H NMR (250 MHz) (CDCl_3) ۱۲a ترکیب |
| ۳۷ | شکل ۲-۳ طیف ^1H NMR (250 MHz) (CDCl_3) ۱۲ a ترکیب |
| ۳۸ | شکل ۳-۳ طیف ^1H NMR (250 MHz) (CDCl_3) ۱۲ a ترکیب |
| ۳۹ | شکل ۴-۳ طیف ^{13}C NMR (62.5 MHz) (CDCl_3) ۱۲ a ترکیب |
| ۴۰ | شکل ۵-۳ طیف ^{13}C NMR (62.5 MHz) (CDCl_3) ۱۲ a ترکیب |
| ۴۱ | شکل ۶-۳ طیف ^{13}C NMR (62.5 MHz) (CDCl_3) ۱۲ a ترکیب |
| ۴۲ | شکل ۷-۳ طیف IR ترکیب ۱۲ a |
| ۴۴ | شکل ۸-۳ طیف ^1H NMR (250 MHz) (CDCl_3) ۱۲ b ترکیب |
| ۴۵ | شکل ۹-۳ طیف ^1H NMR (250 MHz) (CDCl_3) ۱۲ b ترکیب |
| ۴۶ | شکل ۱۰-۳ طیف ^1H NMR (250 MHz) (CDCl_3) ۱۲ b ترکیب |
| ۴۷ | شکل ۱۱-۳ طیف ^1H NMR (250 MHz) (CDCl_3) ۱۲ b ترکیب |
| ۴۸ | شکل ۱۲-۳ طیف ^{13}C NMR (62.5 MHz) (CDCl_3) ۱۲ b ترکیب |
| ۴۹ | شکل ۱۳-۳ طیف ^{13}C NMR (62.5 MHz) (CDCl_3) ۱۲ b ترکیب |
| ۵۰ | شکل ۱۴-۳ طیف ^{13}C NMR (62.5 MHz) (CDCl_3) ۱۲ b ترکیب |
| ۵۱ | شکل ۱۵-۳ طیف ^{13}C NMR (62.5 MHz) (CDCl_3) ۱۲ b ترکیب |
| ۵۲ | شکل ۱۶-۳ طیف IR ترکیب ۱۲ b |

٥٤	شكل ١٧-٣ طيف (٢٥٠ MHz) (CDCl_3) ترکیب ١٢c
٥٥	شكل ١٨-٣ طيف (٢٥٠ MHz) (CDCl_3) ترکیب ١٢c
٥٦	شكل ١٩-٣ طيف (٢٥٠ MHz) (CDCl_3) ترکیب ١٢c
٥٧	شكل ٢٠-٣ طيف (٦٢.٥ MHz) (CDCl_3) ترکیب ١٢c ^{13}C NMR
٥٨	شكل ٢١-٣ طيف (٦٢.٥ MHz) (CDCl_3) ترکیب ١٢c ^{13}C NMR
٥٩	شكل ٢٢-٣ طيف (٦٢.٥ MHz) (CDCl_3) ترکیب ١٢c ^{13}C NMR
٦٠	شكل ٢٣-٣ طيف (٦٢.٥ MHz) (CDCl_3) ترکیب ١٢c ^{13}C NMR
٦١	شكل ٢٤-٣ طيف IR ترکیب ١٢c
٦٣	شكل ٢٥-٣ طيف (٢٥٠ MHz) (CDCl_3) ترکیب d ^1H NMR
٦٤	شكل ٢٦-٣ طيف (٢٥٠ MHz) (CDCl_3) ترکیب d ^1H NMR
٦٥	شكل ٢٧-٣ طيف (٢٥٠ MHz) (CDCl_3) ترکیب d ^1H NMR
٦٦	شكل ٢٨-٣ طيف (٢٥٠ MHz) (CDCl_3) ترکیب d ^1H NMR
٦٧	شكل ٢٩-٣ طيف (٦٢.٥ MHz) (CDCl_3) ترکیب d ^{13}C NMR
٦٨	شكل ٣٠-٣ طيف (٦٢.٥ MHz) (CDCl_3) ترکیب d ^{13}C NMR
٦٩	شكل ٣١-٣ طيف (٦٢.٥ MHz) (CDCl_3) ترکیب d ^{13}C NMR
٧٠	شكل ٣٢-٣ طيف (٦٢.٥ MHz) (CDCl_3) ترکیب d ^{13}C NMR
٧١	شكل ٣٣-٣ طيف IR ترکیب d ١٢d
٧٣	شكل ٣٤-٣ طيف (٢٥٠ MHz) (CDCl_3) ترکیب e ^1H NMR
٧٤	شكل ٣٥-٣ طيف (٢٥٠ MHz) (CDCl_3) ترکیب e ^1H NMR
٧٥	شكل ٣٦-٣ طيف (٢٥٠ MHz) (CDCl_3) ترکیب e ^1H NMR
٧٦	شكل ٣٧-٣ طيف (٦٢.٩ MHz) (CDCl_3) ترکیب e ^{13}C NMR

- ٧٧ شکل ٣٨-٣ طیف ^{13}C NMR (62.9 MHz) (CDCl_3) ١٢ e ترکیب
- ٧٨ شکل ٣٩-٣ طیف ^{13}C NMR (62.9 MHz) (CDCl_3) ١٢ e ترکیب
- ٧٩ شکل ٣٩-٣ طیف IR ترکیب ١٢ e
- ٨١ شکل ٤٠-٣ طیف ^1H NMR (250 MHz) (CDCl_3) ١٢ f ترکیب
- ٨٢ شکل ٤١-٣ طیف ^1H NMR (250 MHz) (CDCl_3) ١٢ f ترکیب
- ٨٣ شکل ٤٢-٣ طیف ^1H NMR (250 MHz) (CDCl_3) ١٢ f ترکیب
- ٨٤ شکل ٤٣-٣ طیف ^{13}C NMR (62.9 MHz) (CDCl_3) ١٢ f ترکیب
- ٨٥ شکل ٤٤-٣ طیف ^{13}C NMR (62.9 MHz) (CDCl_3) ١٢ f ترکیب
- ٨٦ شکل ٤٥-٣ طیف IR ترکیب ١٢ f
- ٨٧ شکل (٣-٤٦) نمودار ORTEP ترکیب دی متیل-٨-اکسواگ-٢، ٢، ٢-تری فلورو اتوکسی) ^1H -هیدرو- H_2 -ایندو [٢، ٢، ١ - b] فوران-٣-دی کربوکسیلات (١٢a).

چکیده

پروتون دارشدن حدواتهای ۱:۱ فعال تولید شده از واکنش بین تری فنیل فسفین و دی آکریل استیلن دی کربوکسیلات با الکل های (۲،۲-تری فلورواتانول، متانول و ۴-کلربنزیل الکل)، نمک های تری فنیل فسفونیوم را آیجاد می کند، واکنش تحت افزایش مایکل با باز مزدوج قرار گرفته و ایلیدهای پایدار فسفر مربوطه را تولید می کند. ایلیدهای پایدار فسفر در اثر واکنش ویتیگ با ایندان ۱،۲،۳-تری اون منجر به تولید H_2 -ایندو [۱،۲-*b*] فوران دی کربوکسیلات با غلظت بالا و راندمان خیلی خوب می شود. استرئوشیمی دی متیل ۸-اکسو-۸*a*- (۲،۲-تری فلورو اتوکسی) ۸*a*-دی هیدرو- H_2 -ایندو [۱،۲-*b*] فوران-۳،۲ دی کربوکسیلات از طریق پراش اشعه ایکس از تکبلور آن اثبات گردیده است. واکنش کاملاً فضایگرین است. و در این کار نقش نانو کاتالیز بتا-سیکلودکسترین نیز مطالعه شده است.



لغات کلیدی: سنتز فضایگرین، استر استیلینی، تری فنیل فسفین، H_2 -ایندو [۱،۲-*b*] فوران، واکنش واکنش ویتیگ

فصل اول

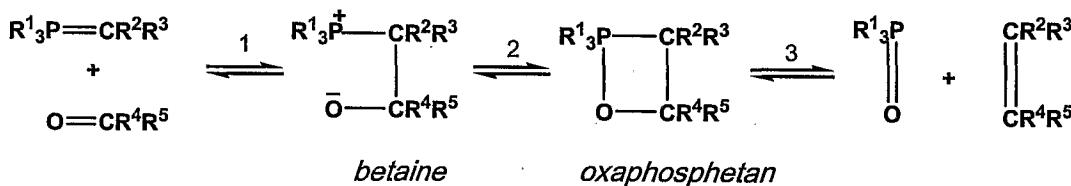
مقدمہ

مقدمه

۱-۱) واکنش ویتیگ

واکنش ویتیگ یکی از مشهورترین واکنش‌های ایلیدهای فسفر است که شامل یک تراکم و حذف بین ایلید فسفونیوم و یک آلدهید یا کتون برای تشکیل یک اولفین و فسفین اکسید می‌باشد، که به افتخار جورج ویتیگ^۱ از دانشگاه هایدلبرگ^۲ به این نام معروف گردید. پروفسور جورج ویتیگ بهدلیل این کشف مهم موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۷۹ میلادی گردید.

با توجه به تحقیقات گسترده در این زمینه هنوز ارایه یک مکانیسم واحد و فرآگیر برای این واکنش ممکن نیست، ولی یک مکانیسم عمومی که شامل دو یا سه مرحله می‌باشد، برای انجام این واکنش پذیرفته شده است (واکنش ۱-۱).



واکنش (۱-۱)

ایلیدی که در این واکنش شرکت می‌کند می‌تواند حاوی پیوندهای چندگانه و یا گروه‌های عاملی دیگر باشد. ایلیدهای ناپایدار بسیار فعال هستند و می‌توانند علاوه بر گروه کربونیلی با آب،

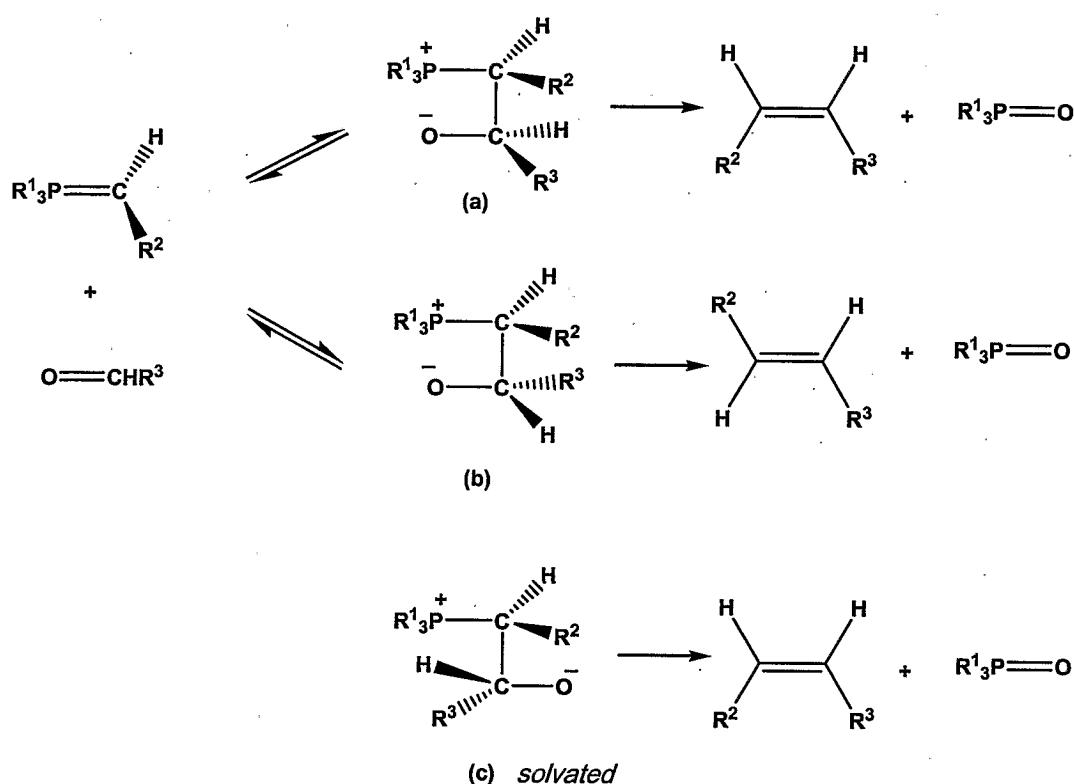
^۱ Georg Wittig

^۲ Heidelberg

اکسیژن، دیاکسیدکربن، و الکل‌ها واکنش دهنند. لذا واکنش باید در غیاب چنین موادی انجام شود. ایلیدهای پایدار که گروههای الکترون‌کشنده در موقعیت α دارند، فعالیت کمتری دارند. چنین ایلیدهایی معمولاً با آلدهیدها سریع‌تر از کتون‌ها واکنش می‌دهند. آلدهید یا کتون مورد نظر می‌تواند آلیفاتیک، آلی‌سیکلیک و یا آروماتیک باشد. حضور پیوندهای چندگانه و گروههای هیدروکسی، آلكوکسی، آمینو، هالو، و حتی گروه استری مزاحمتی برای این واکنش ایجاد نمی‌کند [۱].

۱-۱-۱) استرئوشیمی واکنش ویتیگ

بتابین تشکیل شده در واکنش ویتیگ دارای دو اتم کربن نامتقارن است، بنابراین می‌تواند به صورت دو دیاستروم وجود داشته باشد. زمانی که تشکیل بتائین به صورت برگشت‌پذیر باشد، از لحاظ ترمودینامیکی دیاستروم پایدارتر به طور غالب تشکیل می‌شود (b) و ایجاد آلکن ترانس می‌کند. با استفاده از حللهای پروتیک، از طریق سولواته کردن اکسی آنیون حد بواسطه بتائین، بر همکنش الکتروستاتیک O^- و P^+ کاهش یافته و فرم c تشکیل می‌شود و ایجاد آلکن سیس می‌نماید [۲، ۱].



واکنش (۲-۱)

استرئوشیمی واکنش ویتیگ به ساختار ایلید و شرایط واکنش بستگی دارد. ایلیدهای ناپایدار معمولاً ایزومرهای Z را می‌دهند در حالی که ایلیدهای پایدار بیشتر فرم E را ایجاد می‌کنند.

۲-۱) انواع واکنش ویتیگ

۲-۱-۱) واکنش ویتیگ بین مولکولی^۱

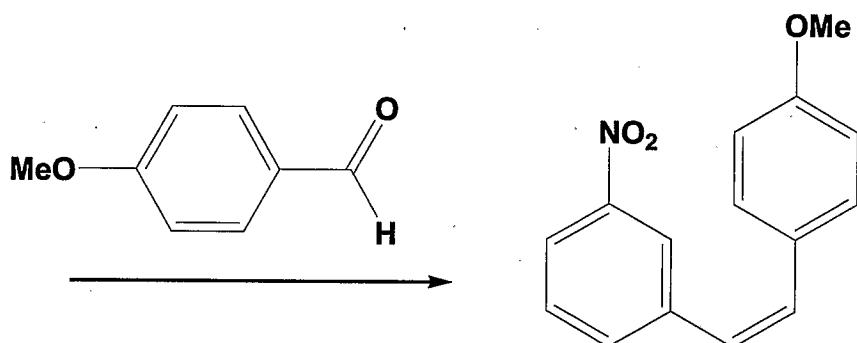
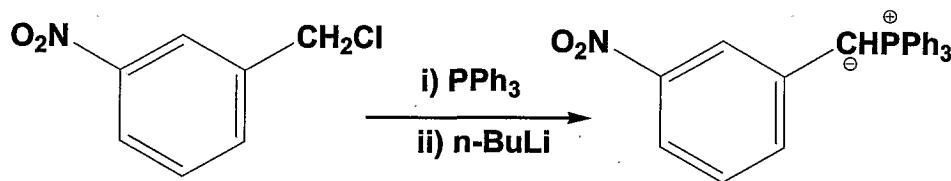
در این واکنش ایلید فسفر در روی یک مولکول و گروه کربونیل در روی مولکول دیگر قرار دارد. سنتز اولفین‌های اگزو که از طریق واکنش حذفی مشکل است، به راحتی با این روش امکان‌پذیر

¹ Intermolecular

می باشد. از واکنش بین سیکلوهگزانون و یک ایلید، اولفین اگزو تهیه می شود (واکنش ۱-۳) [۴]. واکنش (۱-۴) نیز نوعی واکنش بین مولکولی است که فرم E محصول با بازده ۸۹٪ تولید می شود [۵].



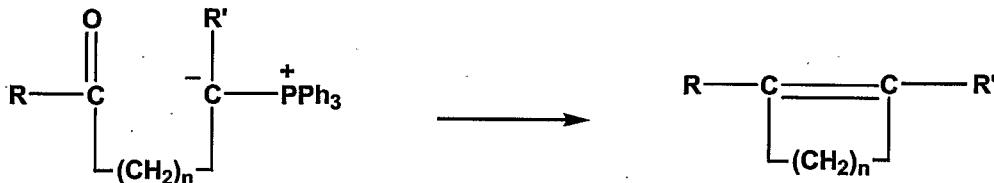
واکنش (۱-۳)



واکنش (۱-۴)

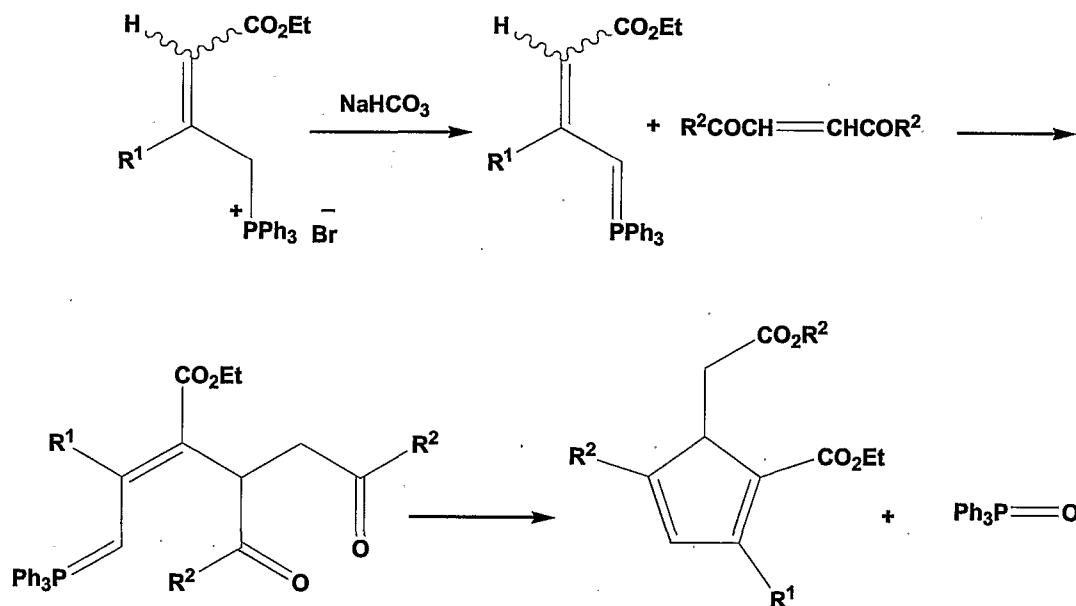
۱-۲-۲) واکنش ویتیگ درون مولکولی^۱

در واکنش ویتیگ درون مولکولی، ایلید و گروه کربونیل بر روی یک مولکول قرار دارند. از این واکنش برای سنتز سیکلوآلکن‌ها استفاده می‌شود. حلقه‌های ایجاد شده می‌توانند شامل ۵ تا ۱۶ اتم کربن باشند (واکنش ۱-۵) [۶].



۱-۳) واکنش (۱-۶)

مشتق‌ات سیکلوپنتادی‌ان با استفاده از واکنش ویتیگ درون مولکولی در محیط آبی با راندمان بالا قابل تهیه‌اند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود تشکیل حلقه‌ی ۵ عضوی بر حلقه‌ی ۶ عضوی غالب است (واکنش ۱-۶) [۷].



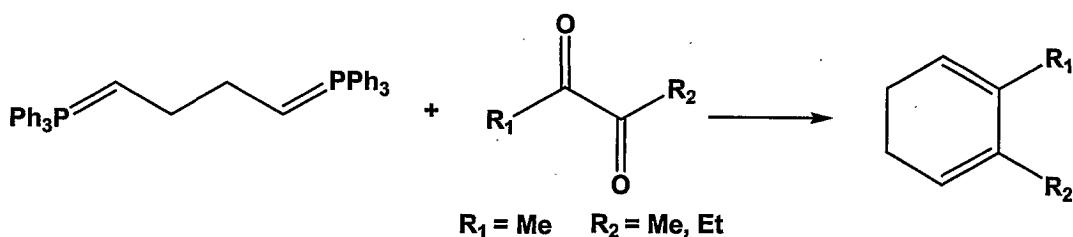
۱-۴) واکنش (۱-۷)

¹ Intramolecular

۱-۲-۳) واکنش بیس‌ویتیگ^۱

واکنش بیس‌ویتیگ واکنشی است که در آن یک مول ترکیب دی‌کربونیل دار با یک مول بیس‌آلکیلیدین‌فسفران ایجاد دی‌ان‌های حلقوی هتروسیکل یا کربوسیکل می‌کند. (واکنش ۱-۷)

[۷]



(واکنش ۱-۷)

منشاء ترکیبات هترو سیکل پنج عضوی با یک اتم اکسیژن فوران می‌باشد.

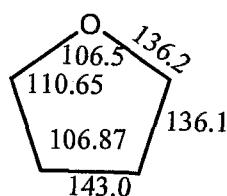
حلقه‌های هتروسیکل پنج عضوی یکی از بزرگ‌ترین گروه‌های ترکیبات حلقوی هستند که فشار حلقه در آن‌ها زیاد نیست.

حلقه‌های پنج عضوی کمتر از حلقه‌های سه عضوی و چهار عضوی در واکنش باز شدن حلقه شرکت می‌کند.

۱-۳) فوران

ساختار فوران حلقه‌ی پنج عضوی مسطح می‌باشد. که یکی از اتم‌های تشکیل دهنده حلقه اتم اکسیژن می‌باشد.

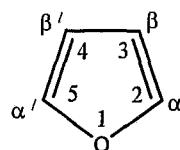
¹ BisWittig



شکل (۸-۱)

(ساختار فوران پیوند بر حسب pm و زاویه پیوند بر حسب درجه)

موقعیت‌های بعدی هترواتم‌ها با α' و α نشان داده می‌شود.



شکل (۹-۱)

همان‌طور که در ساختار فوران نشان داده شده طول پیوند بین C-4/C-3 بیشتر از طول پیوند بین C-3/C-5 و C-2/C-5 می‌باشد. انرژی پتانسیل فوران ۸/۸۹ الکترون ولت می‌باشد. ممان دو قطبی فوران ۱/۷۱ است. دلیل کم بودن ممان دو قطبی فوران نسبت به تتراهیدروفوران ۱/۷۱ (الکترون ولت) وجود زوج الکترون آزاد بر روی اکسیژن و غیر مستقر شدن آن در داخل حلقه می‌باشد. اطلاعات طیفی NMR و UV فوران در زیر آمده است.

UV(ethanol)
 λ (nm) ε
 208(3.99)

^1H NMR(DMSO-d₆)
 δ (ppm)
 H-2/5 : 7.46
 H-3/4 : 6.36

^{13}C NMR(DMSO-d₆)
 δ (ppm)
 C-2/5 : 143.6
 C-3/4 : 110.4