

VI. Átmenetifém „szendvics” vegyületek. Ferrocén, acetyl-ferrocén és nikkilocén előállítása

1. BEVEZETÉS

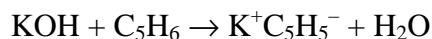
Az elemorganikus kémiában a ciklopentadienil (továbbiakban Cp) csoport a szén-monoxid után a második legfontosabb ligandum. A vegyérték-elektronszám szempontjából a π -kötéssel kapcsolódó Cp 6 elektront donáló anionnak, ill. 5 elektront donáló semleges gyöknek tekintjük. Mindkét megközelítés használatos, de a központi atom formális oxidációs állapotát ennek figyelembevételével kell meghatározni.

A metallocének a $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{M}$ képletű bisz-ciklopentadienil-fém típusú vegyületek, amelyeket szendvicsvegyületeknek is hívunk, mert a fém a két Cp gyűrű közrefogja. A legkorábban előállított és a legismertebb a ferrocén, $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}$, de továbbiak, így pl. manganocén, kobaltocén és nikkilocén is ismertek. A Cp gyűrű aromás jellegű, ezért pl. acetyl-kloriddal alumínium-klorid jelenlétében (Friedel-Crafts acilezés) a benzollal azonos módon reagál. Sok félszendvics vegyület is ismert, mint pl. a $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$, vagy a $(\eta^5\text{-Cp})\text{Mn}(\text{CO})_3$. A legtöbb ilyen vegyület koordinatíván telített és diamágneses.

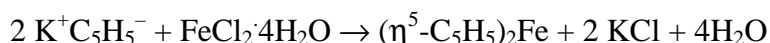
A ciklopentadienil metallocéneket általában két lépésben állítják elő:

1. a ciklopentadién előállítása hőbontással a kereskedelemben kapható dimerből, majd ennek bázissal való átalakítása Cp-sóvá;
2. a Cp-só és a fémsó reagáltatása megfelelő oldószerben.

A ferrocén diamágneses, szilárd anyag (o.p. 174 °C), 100 °C-on szublimál, levegőn stabilis, vízben oldhatatlan. Előállítása két lépésből áll. Az első lépés a diciklopentadién monomerré való hőbontása, majd ennek átalakítása kálium-hidroxiddal Cp-anionná.



A kálium-hidroxid használata azért is előnyös, mert jó vízelvonószer. A kálium-ciklopentadienid levegőn nem stabilis, ezért inert atmoszférában kell előállítani, majd kristályvizes vas(II)-kloriddal reagáltatni, amikor is ferrocén képződik.



A ferrocénkémia igen kiterjedt; pl. Friedel-Crafts acilezési reakcióban is könnyen vesz részt, a benzolhoz képest 10^6 -szor reaktívabb. Friedel-Crafts katalizátor jelenlétében (ebben a kísérletben foszforsav) kényelmesen acilezhető. A katalizátor generálja a $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ kationt ecetsavanhidridből, amely aztán a ferrocén ciklopentadienil gyűrűjére támad, és képződik a monoacil-, ill. a diacilszármazék. Az acilezési reakció végén a reakcióelegy tartalmaz el nem reagált ferrocént, és mono- ill. diacil-ferrocént is.

Vékonyréteg-kromatográfiával gyorsan meghatározható a reakcióelegy összetétele, miután meghatároztuk, hogy melyik oldószerrel a legalkalmasabb a vegyületek szétválasztásához.

2. ELVÉGZENDŐ FELADAT

A: ciklopentadién előállítása (1,5 óra)

B: ferrocén előállítása (1 óra)

C: feladat: ferrocén acilezése (1,5 óra)

D: nikkilocén előállítása (3 óra)

3. SZÜKSÉGES ESZKÖZÖK

Ciklopentadién előállítása: fűthető mágneses keverő, 25 cm³-es csapos oldalszárral ellátott gömblombik, desztilláló feltét, vákuumcsonk, 10 cm³-es gömblombik, jeges fürdő, keverőbaba, osztott Pasteur pipetta, nitrogén, vákuum.

Ferrocén előállítása: dörzsmozsár, 2 db 10 cm³-es oldalszáras gömblombik, 10 cm³-es mérőhenger, fecskendő, 25 cm³-es mérőhenger, szublimáló készülék, fűthető mágneses keverő, keverőbaba, osztott Pasteur pipetta, nitrogén, üvegszűrő, szűrőpapír, porcelántálka

Ferrocén acilezése: 10 cm³-es gömblombik, CaCl₂-os szárítócső, automata pipetta, 25 cm³-es mérőhenger, szublimáló készülék, fűthető mágneses keverő, keverőbaba, osztott Pasteur pipetta, homokfürdő, jeges-vizes fürdő, üvegszűrő, 6 db vékonyréteg lap, porcelántálka, szilikagél, vatta, 6 db 8 cm-es fedővel ellátott üvegedény, 2 db 10 cm³-es Erlenmeyer lombik, léghűtő

Nikkelocén előállítása: fűthető mágneses keverő, keverőbaba, 250 cm³-es, 3 nyakú, csiszolatos gömblombik, visszafolyós hűtő, csepegtető tölcser, buborékszámológó, szárítótorony, oxigénmentesítő torony, csiszolatos hőmérő, inert gáz, gázbevezetés, vákuum, fecskendő, 100 cm³-es Schlenk-edény szeptummal, jég-víz hűtőkeverék

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BIZTONSÁGI TUDNIVALÓK

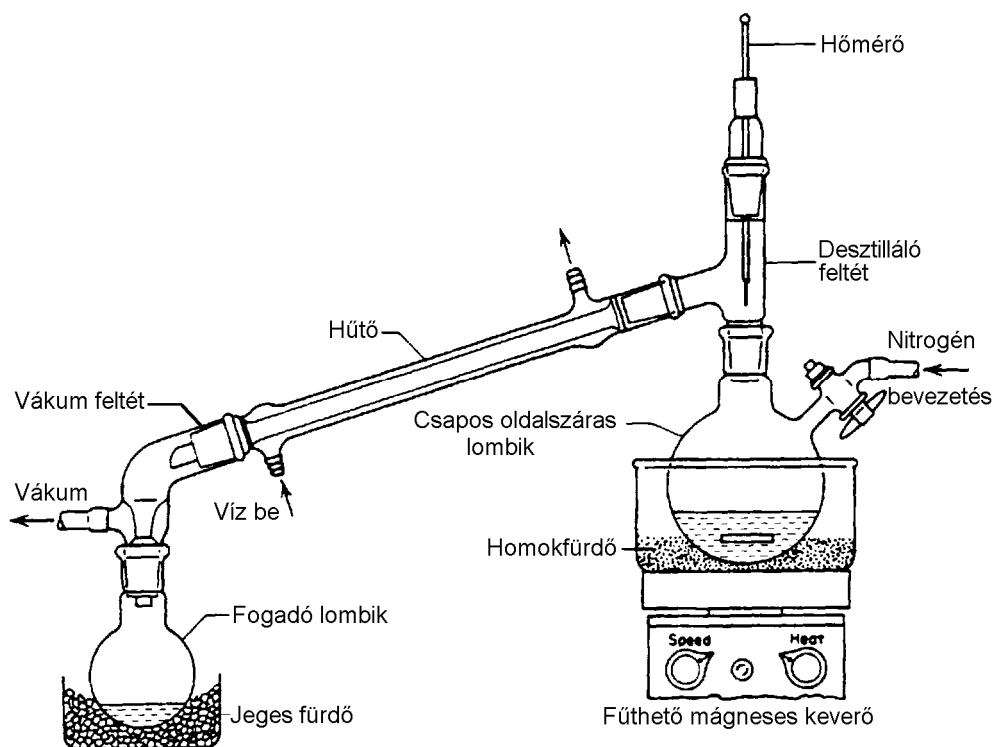
anyag	móltóm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
Diciklopentadién	132,21	0,986	-1/170	15 (A→B) 112 (A→D)	2 cm ³ (A→B) 15 cm ³ (A→D)	11-20/22-36/37/38	36/37
ciklopentadién	66,1	0,80	-/42,5	7,26 (A→B) 56 (D)	600 μ l (A→B) 4,5 cm ³ (A→D)		
FeCl ₂ ·4H ₂ O	198,81	1,930		3,77 (B)	750 mg (B)	34-20/21/22-40	26-27-36/37/39
NiCl ₂ ·6H ₂ O	237,7			25 (D)	6,0 g (D)	34-20/21/22-40	26-27-36/37/39
KOH	56,11			26,7 (B) 445 (D)	1,5 g (B) 25 g (D)	35	26-37/39-45
dietil-éter	74,12	0,708	-116/34,6		4,0 cm ³ (B) 60 cm ³ (D)	12-19	9-16-29-33
Dimetil-szulfoxid	78,1	1,101	18,4/189		4,0 cm ³ (B) 30 cm ³ (D)	36/37/38	26-36-23
ferrocén	186,04		174/249	0,81	150 mg (C)	22	36
ecetsav anhidrid	102,09	1,082	-73/138	8,7	500 μ l (C)	10-34	26-45

5. A KÍSÉRLET RÉSZLETES LEÍRÁSA, A MUNKA MENETE

A: Ciklopentadién előállítása

Fontos: a kísérlet ezen részét fülkében kell végezni, mert a diciklopentadién és a ciklopentadién szaga intenzív és kellemetlen, gőzei mérgezők.

A gyakorlathoz frissen készített ciklopentadién szükséges. Szereljük össze a VI./1. ábrán látható inert atmoszférás desztilláló készüléket. (A desztilláció során az ábrán látható homokfürdő helyett szilikonolaj-fürdőt használunk!!!)



VI./1. ábra Diciklopentadién hőbontása inert atmoszférában

Öblítsük át 15 percig a készüléket nitrogéngázzal, majd a desztilláció alatt folytassuk a lassú nitrogén bevezetést (20-30 buborék percenként). Melegítsük fel a szilikonolajat kb. 180 °C-ra, és a hőmérőnek megfelelő csiszolatnál csöpögtessünk a berendezésbe 2 cm³ (14,9 mmol) diciklopentadiént. Helyezzük vissza a hőmérőt, és gyűjtjük a szedőbe a 42-45 °C fejhőmérséklet között átkondenzált frakciót. Ha szükséges, a vákuumcsokra szivattyút csatlakoztathatunk, és így kissé redukált nyomáson desztillálhatunk.

A szedőt tegyük jeges-vizes hűtőbe, mert ezzel egyrészt a kondenzációt segítjük elő, másrészt a párolgási veszteséget ill. a diciklopentadiénné való visszaalakulás sebességét csökkentjük. A ciklopentadiént közvetlenül a készítés után fel kell használni, mert különben Diels-Alder reakcióval visszaalakul a diciklopentadién. -78 °C-on vagy az alatti hőmérsékleten azonban huzamosabb ideig is eltartható.

Desztilláció közben előkészülhetünk a B lépéshez.

B: ferrocén előállítása

Miközben a ciklopentadién-desztilláció folyik, törjünk porrá 1,5 g kálium-hidroxidot a lehető legrövidebb idő alatt.

Vigyázat! A KOH nagyon maró és erősen nedvszívó anyag. Védőszemüvegben és kesztyűben dolgozzunk! A KOH a levegőn karbonáttá alakul át.

A finomra tört KOH port tegyük egy oldalszáras 10 cm³-es lombikba, amelyet előzőleg nitrogénnel átöblítettünk, és mérjük bele mérőhengerrel 4,0 cm³ dietil-étert. (A párolgásból származó étervesztéséget időnként pótoljuk!). Adjunk az elegyhez közvetlenül 600 µl frissen desztillált ciklopentadiént fecskendővel és folytassuk tovább az elegy kevertetését. Az oldat a kálium-ciklopentadienid keletkezésekor barnára színeződik.

Közben készítsük el nitrogéngáz bevezetése mellett egy 10 cm³-es oldalszáras lombikban a vas(II)-

Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

klorid dimetil-szulfoxidos oldatát. Nitrogénnel átöblített Pasteur pipettával lassan, kb. 10 perc alatt csepegtessük hozzá a vas(II)-klorid dimetil-szulfoxidos oldatát a kálium-ciklopentadienid oldathoz. Kevertessük az elegyet további 15-20 percig, majd a reakció végbemenetele után vigyük át az elegyet egy 25 cm³-es Erlenmeyer lombikba.

A termék elválasztása

Főzőpohárban készítsünk 10 g jégből és 8 cm³ 6 M sósavból elegyet, és öntsük a reakcióelegyet tartalmazó 25 cm³-es lombikba. Keverjük meg alaposan az elegyet és ellenőrizzük pH-papírral, hogy semlegesítettük-e a KOH felesleget. Ha nem, akkor adjunk még egy kis sósavat az elegyhez. A keletkezett narancssárga kristályokat szűrjük le üvegszűrőn és mossuk kétszer 100 µl vízzel*. A tölcserén lévő anyagon szívassunk át 5 percig levegőt, majd szűrőpapíron ill. porcelántálkán szárítsuk meg. Számítsuk ki a termelést és határozzuk meg az olvadáspontot! Ha szükséges, a termék szublimációval tisztítható.

**Ha a kísérlet során csak nagyon kevés anyag keletkezett (a szűrőn nem látható a narancssárga kristályok jelenléte), akkor extraháljuk az anyagot 2x5 cm³ dietil-éterrel, egyesítsük az éteres fázisokat, majd öntsük kristályosító csészébe, és fülke alatt – erős elszívás mellett – hagyjuk elpárologni az oldószert.*

A termék szublimációja

Egy kristályosító csészébe tegyük a nyerste-terméket és fedjük le egy óraüveggel. Az óraüvegre tegyünk egy szárazjég darabot, majd óvatosan melegítsük a berendezést egy fűthető mágneses keverővel. A termék szublimál, és az óraüvegen gyűlik össze.

Nagyobb mennyiség előállításánál tegyük a száraz terméket vákuumszublimáló készülékbe és csatlakoztassuk a készüléket vákuumhoz. Az adó részt melegítsük, a termék a vízzel hűtött hideg részen (hidegüjj) gyűlik össze. A szublimáció végeztével óvatosan szedjük szét a szublimáló berendezést. Számítsuk ki a termelést és határozzuk meg a tisztított termék olvadáspontját!

C: A ferrocén acilezése

A gyakorlat első felében előállított ferrocénből mérjünk be 150 mg-ot (0,81 mmol) és tegyük egy 10 cm³-es, mágneses keverőbetéttel felszerelt lombikba. Adjunk hozzá 2-3 csepp 85 %-os foszforsav oldatot és 500 µl (0,525 g, 8,7 mmol) ecetsavanhidridet. A lombikot szereljük fel léghűtővel és kalcium-kloridos szárítócsővel. Az elegyet melegítsük 10 percig 100 °C-os olajfürdőn, majd adjunk hozzá kb. 2 g jégkását. Miután az összes jég megolvadt, az elegyet semlegesítsük szilárd nátrium-hidrogén-karbonát kis részletekben történő adagolásával mindaddig, amíg a gázfejlődés meg nem szűnik.

A termék kinyerése

A lombikot 20-30 percig hűtsük jeges-vizes fürdőben. A narancssárga oldatból barna csapadék válik ki, amely a kiindulási ferrocén, valamint a mono- és diacetilszármazék keveréke. A csapadékot üvegszűrőn szűrjük, 100 µl vízzel mossuk, és porcelántálon szárítjuk.

A termékek elválasztása vékonyréteg kromatográfiával (thin-layer chromatography, TLC)

Vágjunk 6 db 2,5x7,5 cm-es szilikagél réteggel ellátott TLC lemezt. A termékből készítsünk tömény oldatot 2-3 csepp toluolban. Húzzunk vonalat puha ceruzával a TLC lemezek aljától kb. 1 cm-re és kapillárisal vigyük fel két-két tört cseppet a lemezekre úgy, hogy az oldatot tartalmazó kapillárisal megérintjük a TLC lemezt a vonal alatt, a lemez közepe táján. Készítsünk így elő öt lemezt, a hatodikat pedig üresen tegyük félre.

Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

A futtatást a következő oldószerekkel, illetve oldószerelegyekkel végezzük: dietil-éter, petroléter (fp: 60–70 °C), dietil-éter/petroléter elegy, etilacetát, etilacetát/petroléter 10:90 térfogatszázalékos elegye.

Vegyünk öt megfelelő méretű edényt (főzőpohár), amelyben a kromatografiás futtatást elvégezzük, és az edényekbe töltünk annyi oldószert, hogy annak szintje ne érje el a TLC lemezre húzott vonalat. Helyezzük a TLC lapokat a futtató edényekbe és fedjük le őket. Hagyjuk az oldószert felszívódni a TLC lemezek kb. 2/3 részéig, majd emeljük ki és levegőn szárítsuk meg őket. Előhívás céljából a lemezeket helyezzük olyan zárt edénybe, amely néhány jódkristályt tartalmaz. Ennek hatására a lemezek azokon a helyeken megbarnulnak, ahol a termékelegy komponensei találhatóak. Az elmozdulásból és a foltok helyéből állapítsuk meg, hogy melyik oldószereleggyel érhető el a legjobb elválasztás. Ennek ismeretében a hatodik lemezen futtassuk meg a ferrocén toluolos oldatát a fentiekben leírtak szerint. Így azonosítható, hogy a kromatogramon melyik folt tartozik a kiindulási vegyülethez.

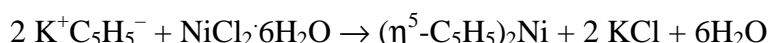
A termék oszlopkromatografiás elválasztása

Készítsünk mikrokromatografiás oszlopot Pasteur pipetta felhasználásával úgy, hogy a pipetta elvékonyodó részébe kis vattacsomót teszünk. Töltsük meg az oszlopot szilikagéllal, és a töltetet nedvesítsük meg a kiválasztott oldószereleggyel; az adagolás sebessége kb. 1 csepp/s. Ezután oldjunk fel 40–60 mg terméket, és az így nyert oldatot cseppenként vigyük fel az oszlopra. Az eluálást folytassuk az oldószereleggyel folyamatos adagolásával. Ügyeljünk arra, hogy az oszlop ki ne száradjon!

Az oszlopon várhatóan két színes gyűrű jelenik meg, amelyek közül az első, gyorsabban mozgó sáv a kiindulási ferrocént, a második a monoacetyl-származékot tartalmazza. Amikor az első sáv kezd eluálódni, akkor cseréljünk szedőt és gyűjtsük össze az első frakciót. Ha az első komponens lejött az oszlopról, akkor cseréljünk ismét szedőt, és külön fogjuk fel a második frakciót, amely a monoacetyl-ferrocént tartalmazza. Az elválasztást követően az oldószereleggyel alatti elpárologtatásával jutunk a tiszta anyagokhoz.

D: A nikkelocén előállítás

A nikkelocén a ferrocénnel analóg módon állítható elő, azonban a reakció teljes időtartama alatt inert atmoszférában kell dolgoznunk.



Hűtővel, csepegtető tölcserrel, gázbevezetéssel ellátott 250 cm³-es, 3 nyakú, csiszolatos gömblombikba helyezzük mágneses keverőbetétet, és a berendezést gondosan abszolútizáljuk, majd öblítsük át száraz, oxigénmentesített nitrogénnel. A reakció ideje alatt az alkalmazott nitrogén árama olyan legyen, hogy a paraffinos buborékszámológóban percenként 40–50 buborék haladjon át. Helyezzünk a lombikba 25 g finoman elporított kálim-hidroxidot (A KOH elporítását dörzsmozgásban végezzük. Ügyeljünk arra, hogy a KOH csak rövid ideig érintkezzen a levegővel! A KOH elporításakor védőszemüveg használata kötelező!). Az elporított KOH-ra öntsünk 60 cm³ abszolút dietil-étert. Intenzív keverés közben a csepegtető tölcseren keresztül adjunk hozzá 4,5 cm³, az A pontban leírtak szerint előállított ciklopentadiént, melyet előzőleg dietil-éterrel kb. négyszeresére hígítottunk. Becsepegtetés után kevertessük még az oldatot 15 percig. Ez alatt oldjunk fel 30 cm³ dimetil-szulfoxidban 6,0 g elporított NiCl₂·6H₂O-t. A negyed óra eltelté után kb. 1 óra alatt adjuk hozzá a nikkel-klorid oldatot a kálium-ciklopentadienid oldatához. Ekkor exoterm reakció játszódik le, mely az éter forrását eredményezheti. Ha a reakció túl heves lenne, alkalmazzunk jeges vizes hűtést. A nikkel-klorid oldat becsepegtetése után kevertessük még 15 percig az oldatot, majd hagyjuk leülepedni az oldhatatlan részeket. Az oldat tisztáját inert atmoszférában, szeptumok és acélcső (*cannula*) használatával vigyük át egy 100 cm³-es, előzőleg gondosan abszolútizált Schlenk-edénybe (Az edény és a hozzá tartozó kupak tömegét előzőleg mérjük meg, hogy a termék mennyiségét később megállapíthassuk!). A szeptumot cseréljük ki

Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

Schlenk-kupakra, majd a zöld színű oldatot pároljuk be vákuum-line segítségével. Bepárláskor ne feledkezzünk el a folyékony nitrogénes csapda használatáról! A száraz terméket nitrogén atmoszférában tároljuk.

6. A TERMÉK AZONOSÍTÁSA

Ferrocén: Vegyük fel KBr pasztillában a termék IR spektrumát és hasonlítsuk össze az irodalomban található adatokkal. A CDCl_3 -ban feloldott minta NMR spektrumában mért kémiai eltolódást hasonlítsuk össze a ciklopentadién adatával. A látható tartományban a λ_{max} 358 nm.

Acetil-ferrocén: Vegyük fel KBr pasztillában mindkét termék IR spektrumát, és az irodalomban található adatokkal való összehasonlítás alapján azonosítsa a két frakciót.

Nikkelocén: Levegőre igen érzékeny sötétzöld kristályok. Op.: 171 – 173 °C. Vegyük fel KBr pasztillában a termék IR spektrumát és hasonlítsuk össze az irodalomban található adatokkal.

7. IRODALOM

Angelici, R. J., *Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Saunders, Philadelphia, 1977

Bozak, R. E., *J. Chem. Educ.*, 43, 73 (1966)

Haworth, D. T., Liu T., *J. Chem. Educ.*, 53, 730 (1976)

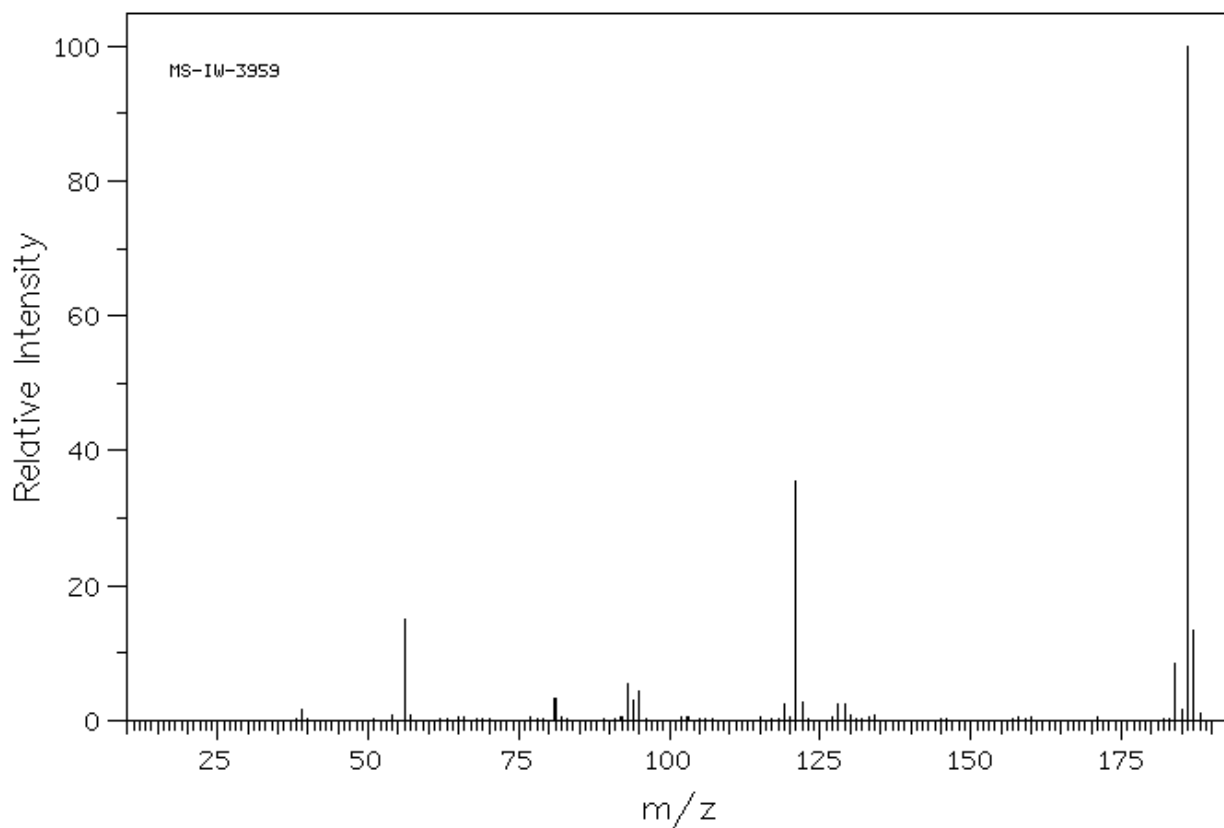
8. KÉRDÉSEK

- 1 Írjuk fel a ferrocén acetilezési reakciójának a mechanizmusát!
- 2 Hogyan helyezkedik el a ferrocén molekulában a két Cp-gyűrű egymáshoz képest? Miért?
- 3 A második acilcsoport mindig a másik Cp-gyűrűre épül rá, sohasem a már acetilezett Cp-gyűrűre. Magyarázza meg, hogy miért!
- 4 A vegyületek számát tekintve sokkal több ciklopentadienil-fém vegyület van, mint arén-fém vegyület. Miért?
- 5 A ciklopentadién más módon is kapcsolódhat a fémhez, mint a ferrocénben. Hogyan kapcsolódik a titanocénben a Cp? Van-e másfajta kapcsolódási mód is?

9. SPEKTRUMOK

I.1. A kiindulási ferrocén tömegspektruma

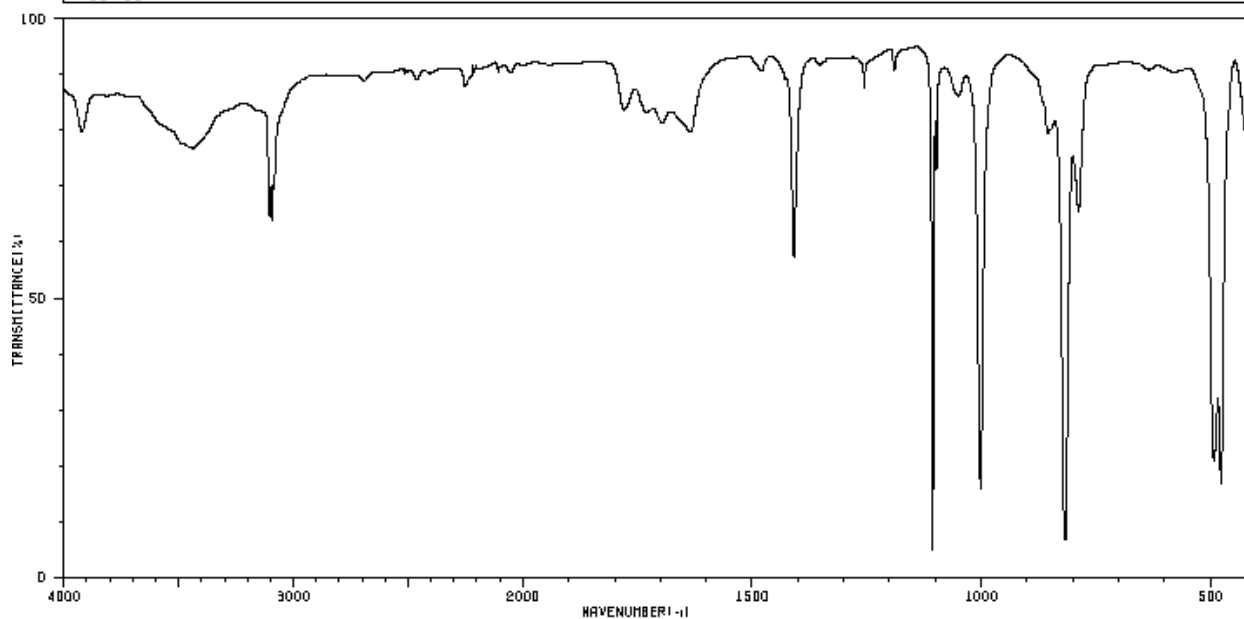
Molekulaion tömegszáma: 186



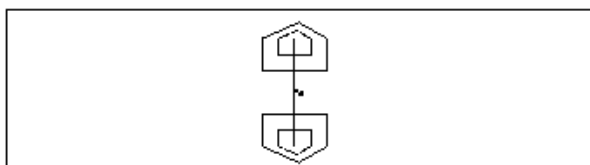
Ionforrás hőmérséklete: 210 °C, minta hőmérséklete: 150 °C, Reservoir, 75 eV

I.2. A kiindulási ferrocén infravörös spektruma

HIT-NO=4190	SCORE= ()	SDBS-NO=6650	IR-NIDA-22065 ; KBR DISC
FERROCENE			
C ₁₀ H ₁₀ FE			

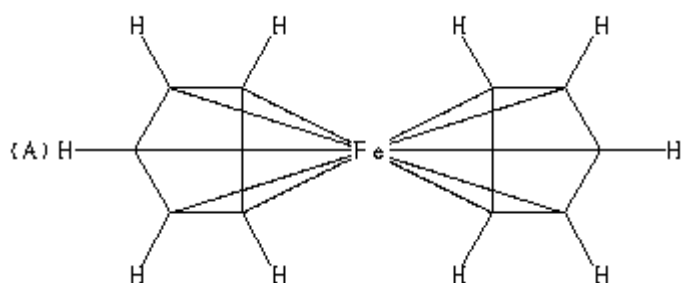
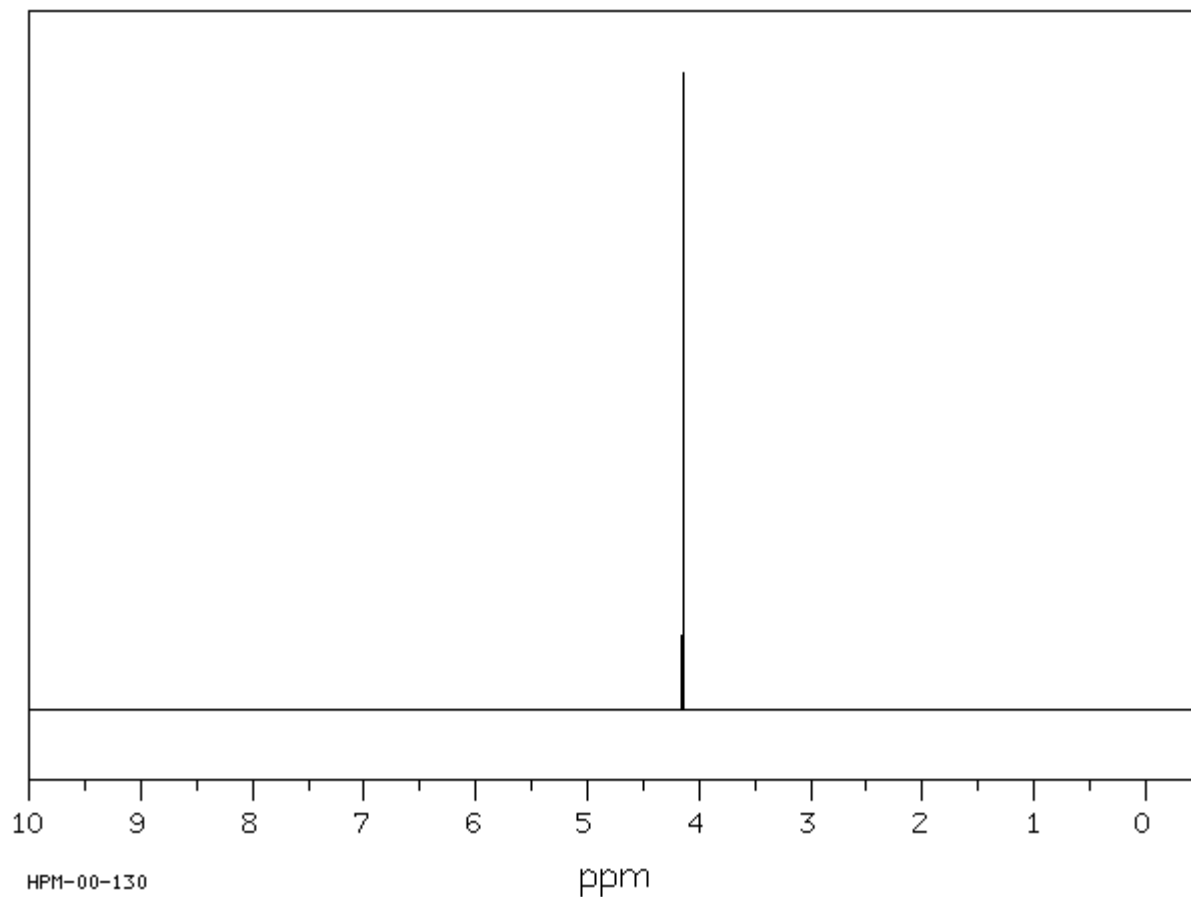


3921	77	2264	84	1097	70	493	20
3443	74	1779	81	1049	84	478	16
3106	82	1695	79	1002	15		
3095	82	1636	77	866	77		
3085	68	1410	55	849	77		
2891	86	1258	84	817	6		
2459	86	1106	4	788	64		



I.3. A kiindulási ferrocén ^1H -nmr spektruma

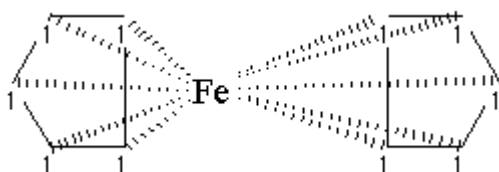
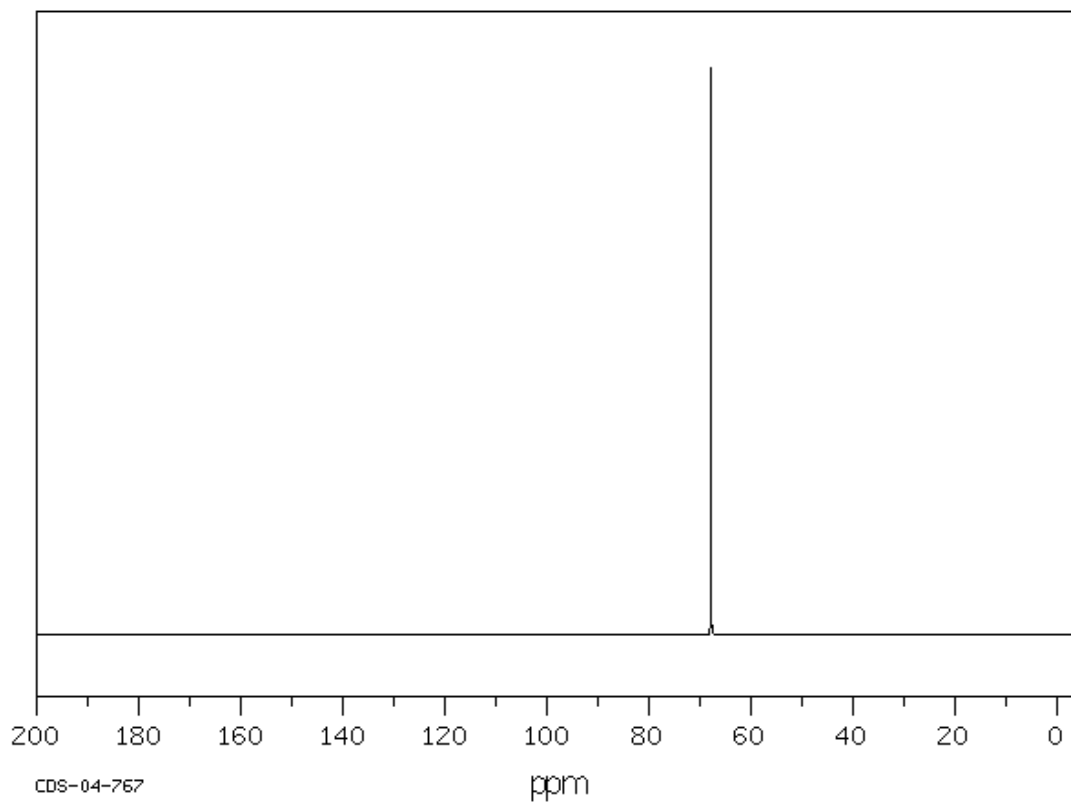
300 MHz, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ 0.046 g : 0.5 ml CDCl_3



δ : 4,15 ppm

I.4. A kiindulási ferrocén ^{13}C -nmr spektruma

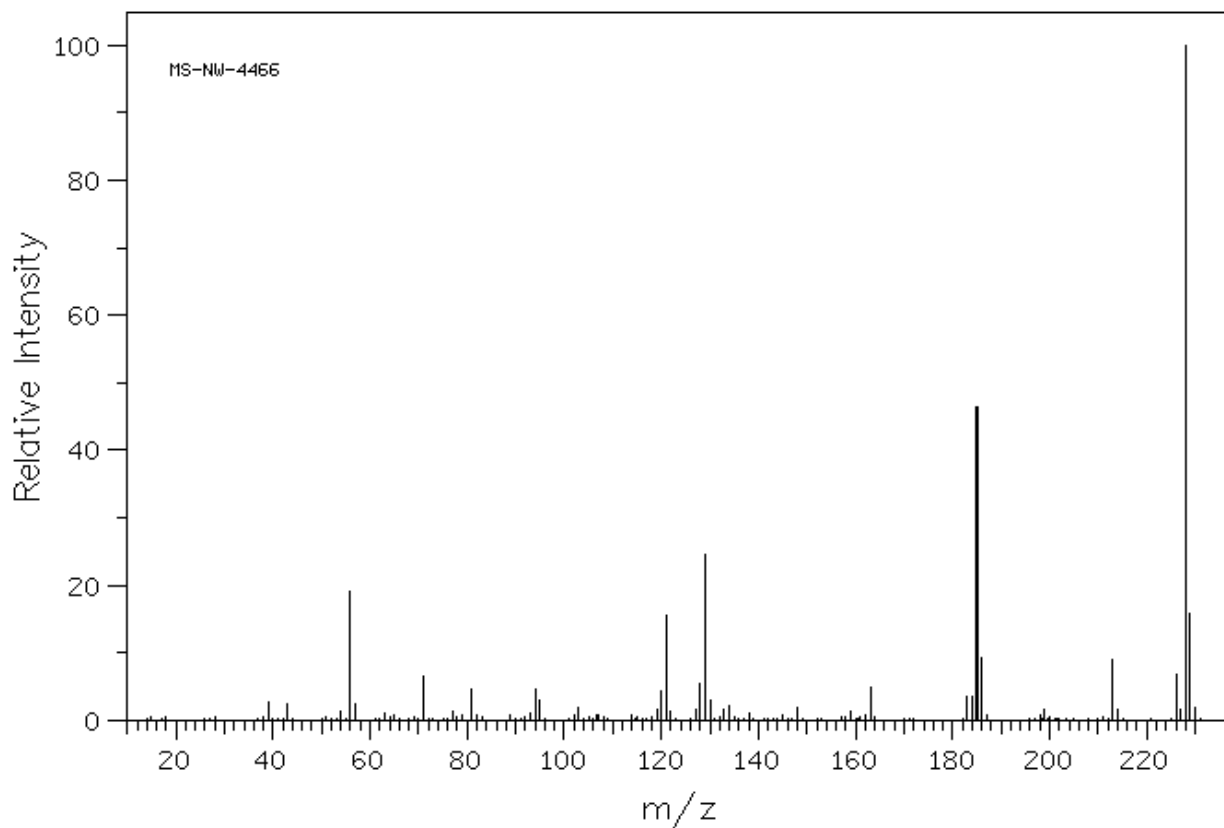
25.16 MHz, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ 0.419 g : 1.5 ml CDCl_3



δ : 67,83 ppm.

II.1. A keletkezett acetil-ferrocén tömegspektruma

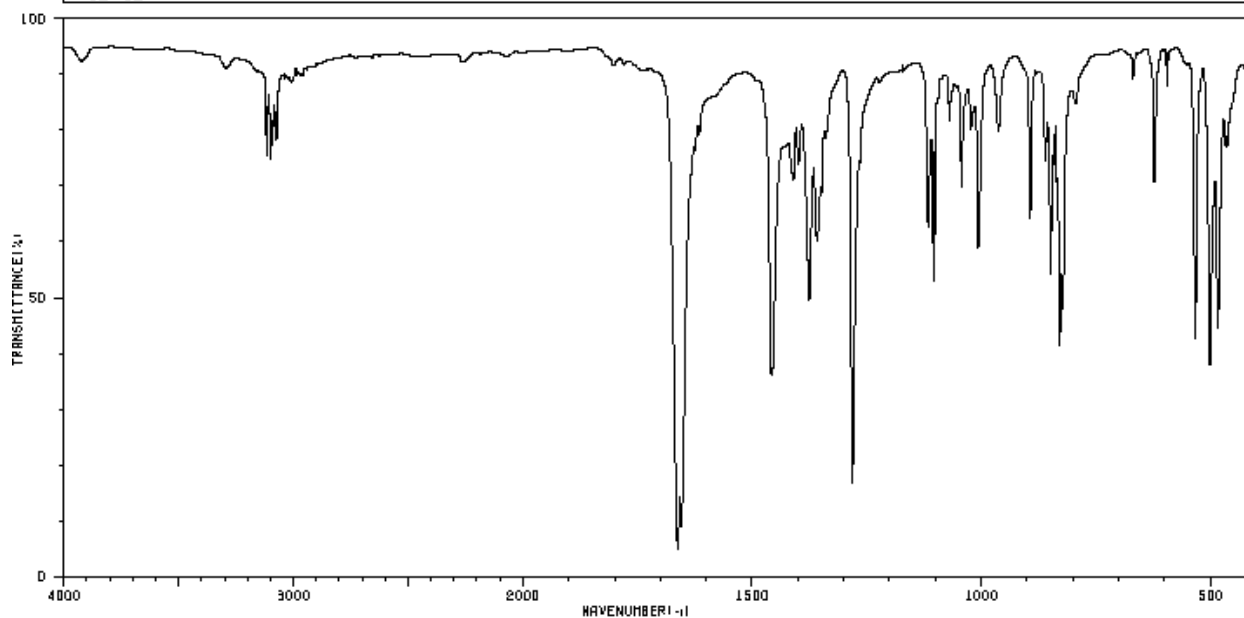
(Molekulaion tömegszáma: 228)



Ionforrás hőmérséklete: 220 °C, minta hőmérséklete: 180 °C, Reservoir, 75 eV

II.2. A keletkezett acetyl-ferrocén infravörös spektruma

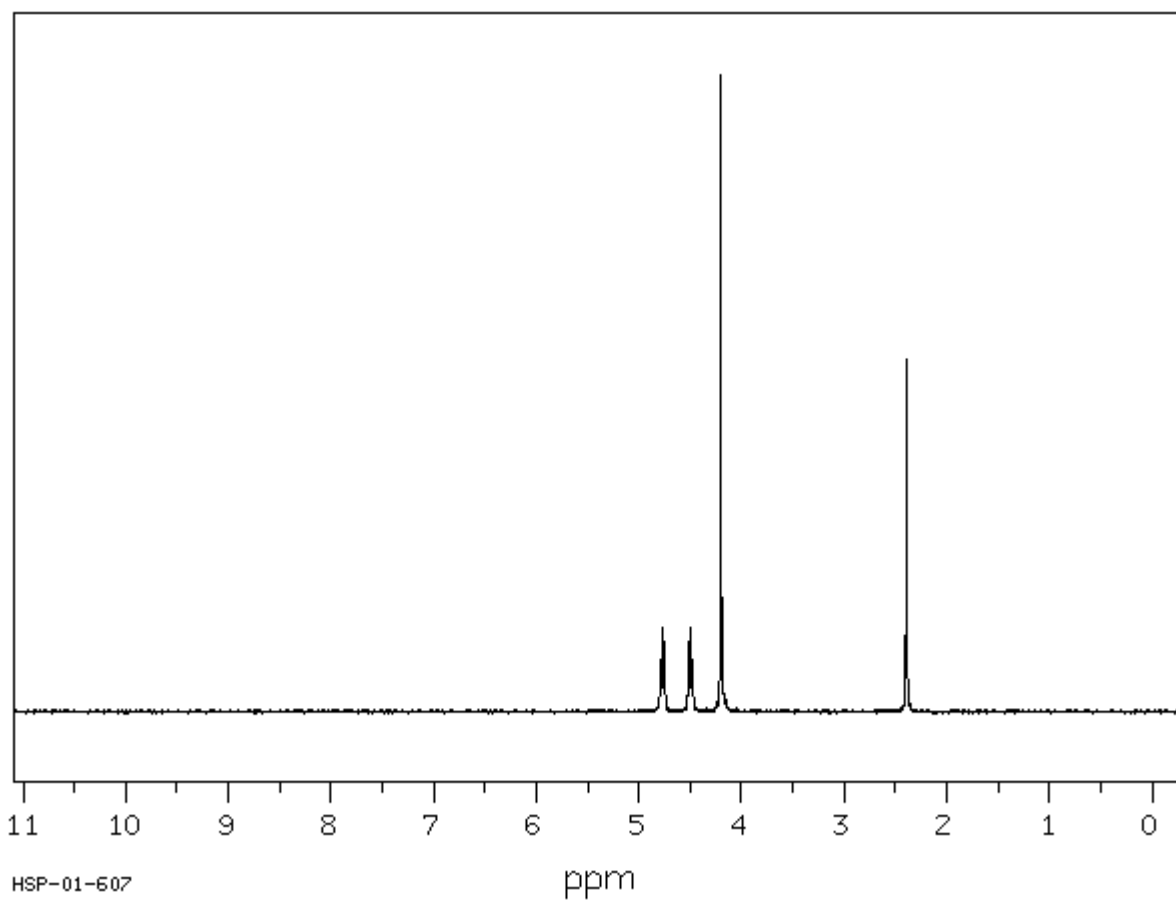
HIT-NO=4403	SCORE= ()	SDBS-NO=7071	IR-NIDA-62272 : KBR DISC
ACETYLFERROCENE			
C ₁₂ H ₁₂ FeO			



3116	72	1410	68	1116	60	962	77	822	46	
3097	72	1399	70	1102	50	893	62	794	81	
3079	74	1378	47	1095	81	860	72	623	66	
1662	4	1368	68	1070	79	849	62	533	41	
1655	8	1349	66	1043	66	842	70	502	36	
1615	77	1282	16	1022	77	835	60	484	43	
1457	35	1266	70	1007	67	830	39	467	74	

II.3. A keletkezett acetil-ferrocén ^1H -nmr spektruma

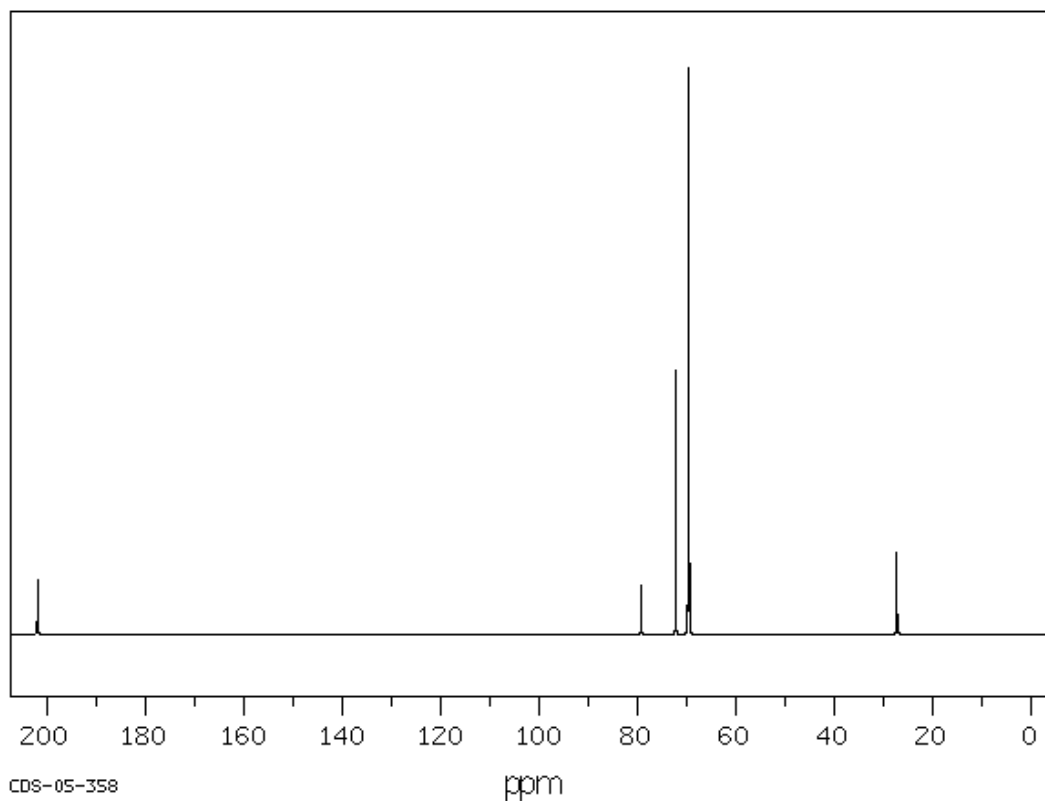
89.56 MHz, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}$ 0.041 g : 0.5 ml CDCl_3



	δ , ppm	Jel
	4.77	A
	4.50	B
	4.20	C
	2.39	D

II.4. A keletkezett acetil-ferrocén ^{13}C -nmr spektruma

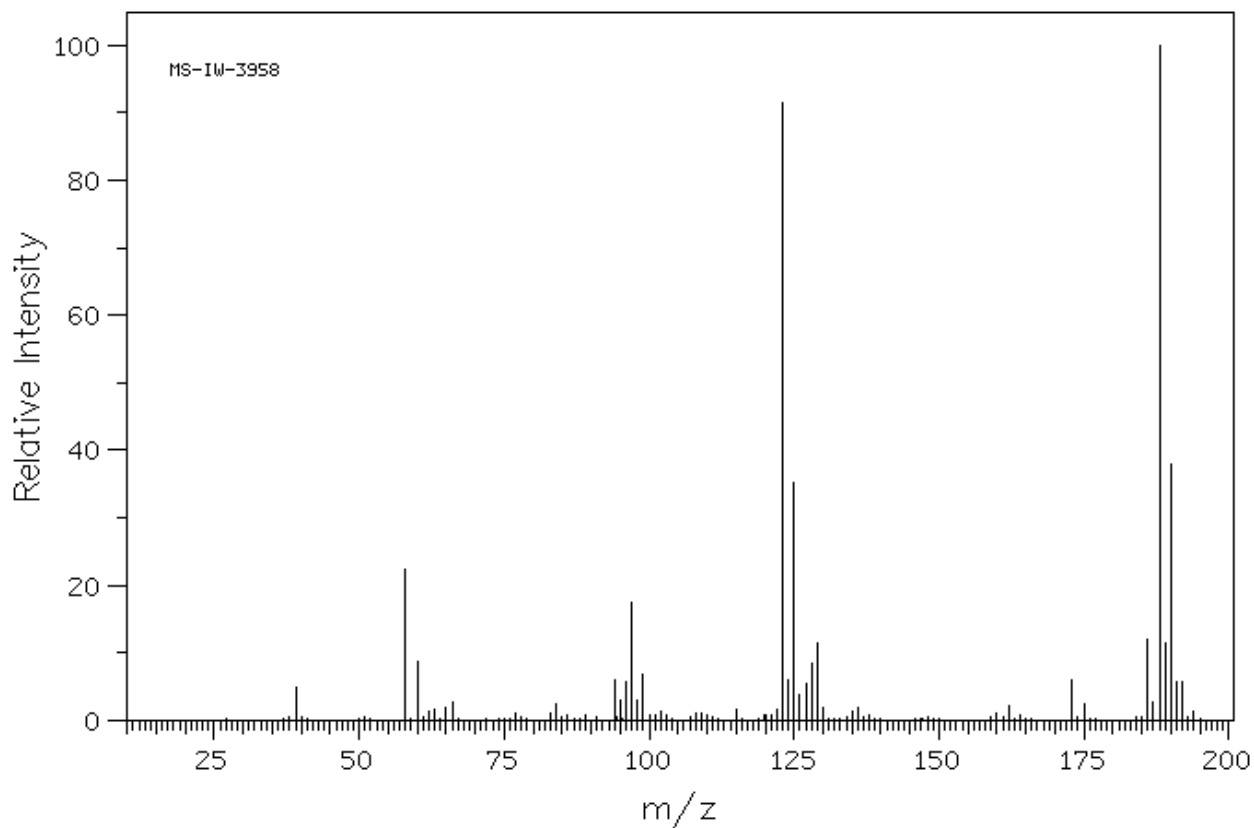
25.16 MHz, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}$ 0.243 g : 1.5 ml CDCl_3



	δ , ppm	Int.	Jel
	201.91	95	1
	79.27	85	2
	72.28	468	3
	69.81	1000	4
	69.56	473	5
	27.37	144	6

III.1. A nikkelocén tömegspektruma

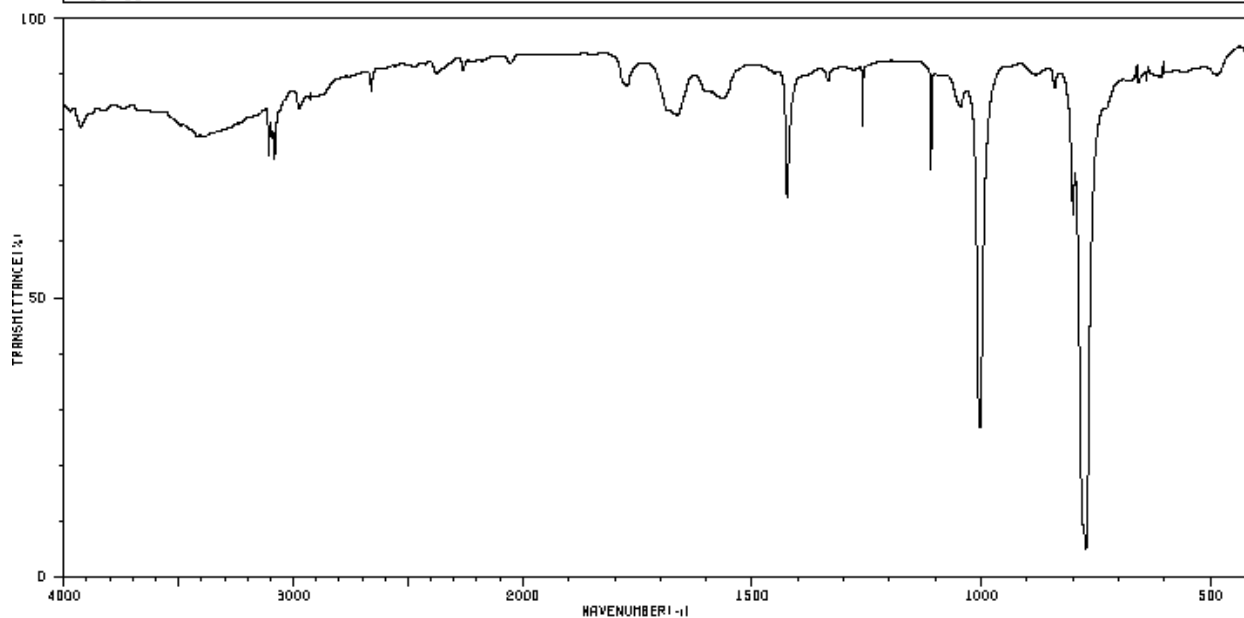
(Molekulaion tömegszáma: 188)



Ionforrás hőmérséklete: 220 °C, minta hőmérséklete: 150 °C, Reservoir, 75 eV

III.2. A nikkelocén infravörös spektruma

HIT-NO=7929	SCORE= ()	SDBS-NO=17195	IR-NIDA-68468 : KBR DISC
NICKELOCENE			
C ₁₀ H ₁₀ NI			



3926	77	1774	84	1334	86	800	62
3107	72	1677	79	1259	77	772	4
3095	74	1670	79	1110	70	659	84
3082	72	1663	79	1046	81	650	86
3072	79	1571	81	1003	26	640	86
2973	81	1564	81	880	86	620	86
2661	84	1424	66	839	84	486	86

