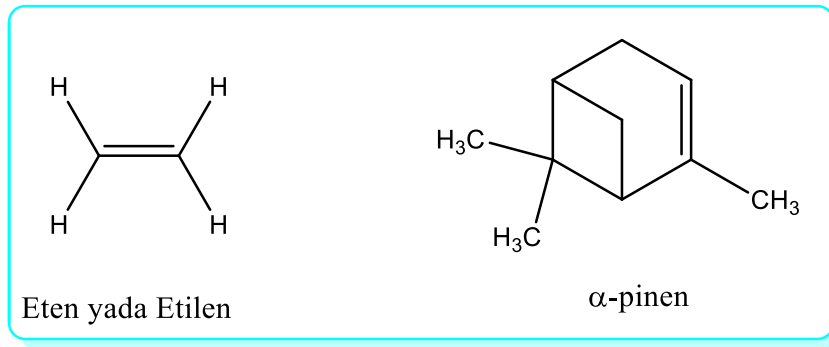


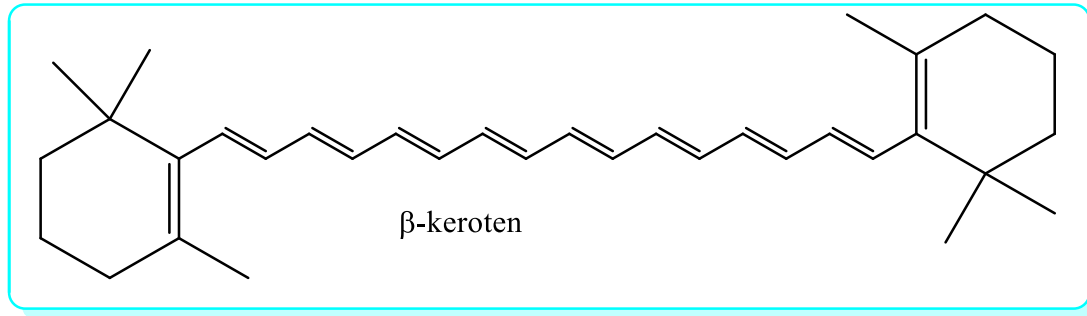
## 1. ALKENLER (Olefinler)

Alkenler, yapılarında (C=C) karbon-karbon çift bağları içeren bileşiklerdir ve bunlara *olefinler* de denir, ancak yaygın olarak kullanılan isim alkenlerdir.

Alkenler tabiatta birçok yerde karşımıza çıkar ve bunların birçoğu da biyolojik aktiviteye sahiptir. Örnek olarak etilen bitkilerdeki olgunlaşmayı sağlayan bir bitki hormonudur ve  $\alpha$ -pinenler de tat veren maddedir.

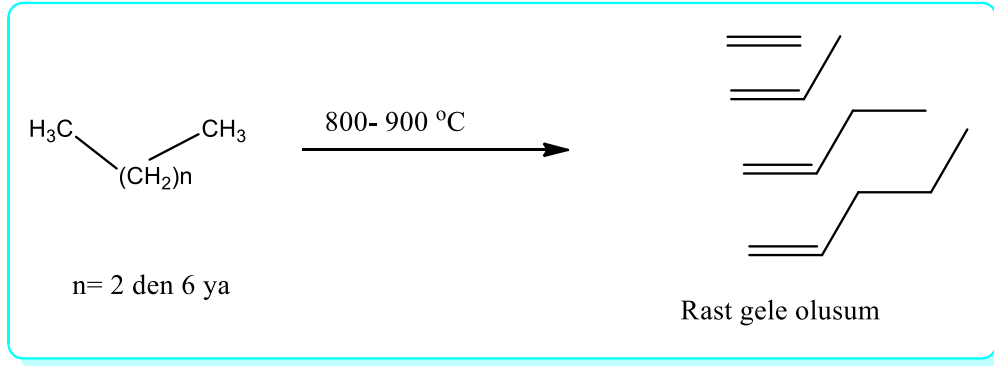


Havuca sarımsı rengi veren madde,  $\beta$ -keroten aynı zamanda Vitamin A'nın temel yapısıdır, vitaminler olmadan hayatın olması söz konusu değildir, ki  $\beta$ -kerotenin bazı tür kanserleri önleyici özellikleri olduğu bilinmektedir.



### 1.1 Alkenlerin hazırlanışı ve kullanıldığı bazı yerler.

Alkenler birçok diğer organik kimyasalın çıkış (başlangıç) maddesi olduğundan etilen (eten) ve propilen (Propen) başka maddeleri hazırlamada kullanılmak üzere çok miktarda üretilmekte ve tüketilmektedir. Sanayide hazırlanışları gaz yağlarının (ki daha önce C4-C6 karbon içeren alkanlar olduğu açıklanmıştı) *ısı parçalanma* denilen 850-900 °C'ye kadar ısıtılarak elde edilirler.



Şekil 1-1 Alkanların Isıl Parçalanması

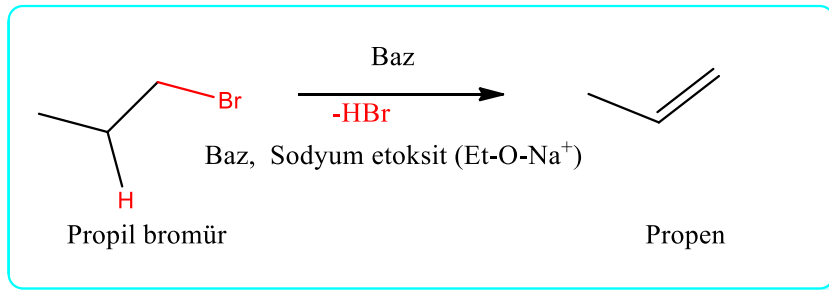
Laboratuvar şartlarında ise genelde alkol ve alkil halojenürlerin eliminasyonu (ayrılması) yöntemleri ile sentezlenirler.

**Eliminasyon** büyük bir molekülden iki atom ya da grubun (genelde komşu) ayrılarak çift bağ içeren yeni moleküller vermesine denir.

## 1.2 Alkil halojenürlerin eliminasyonu ile alken sentezi

Alkil halojenürlerden eliminasyon, bir hidrojen ve bir halojenin ayrılıp asit ve alken vermesi, alkollerde ise bir hidrojen ve bir hidroksil grubunun ayrılarak su ve alken vermesi şeklindedir.

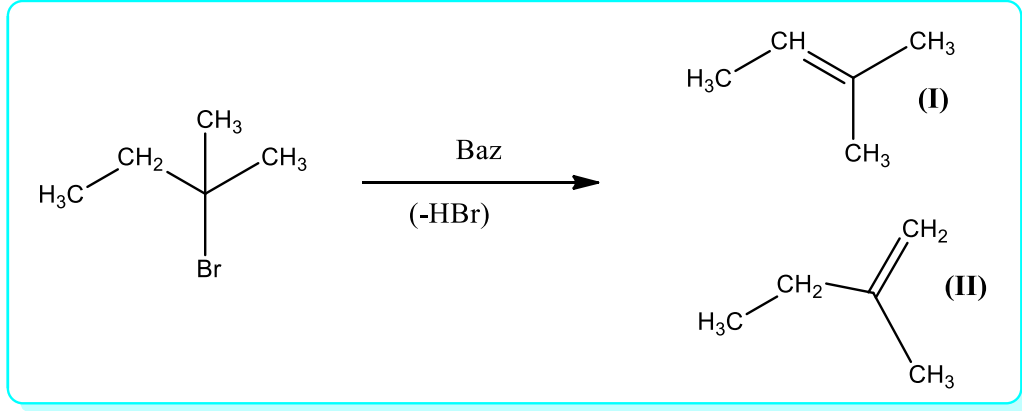
\ Örnek olarak,



Şekil 1-2 Alkil halojenürlerden alken eldesi reaksiyonu

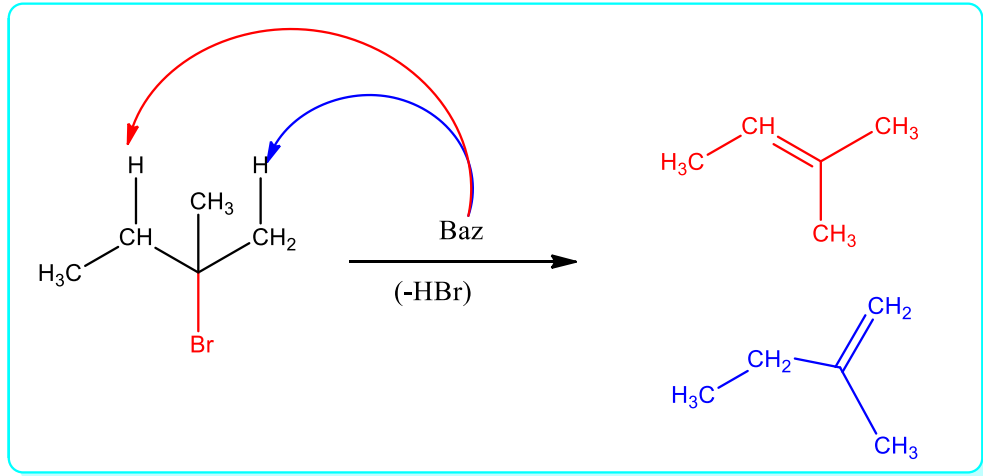
Eğer halojenin bağlı bulunduğu karbon uçta değil de ortada ise, karşımıza iki veya daha fazla ürün çıkma ihtimalide vardır. Bu durumu kısaca açıklarsak.

2-Bromo-2-metilbutanın eliminasyonu bize, 2-metil-2-buten (**I**) ve 2-metil-1-buten (**II**) olmak üzere iki çeşit ürün verir.



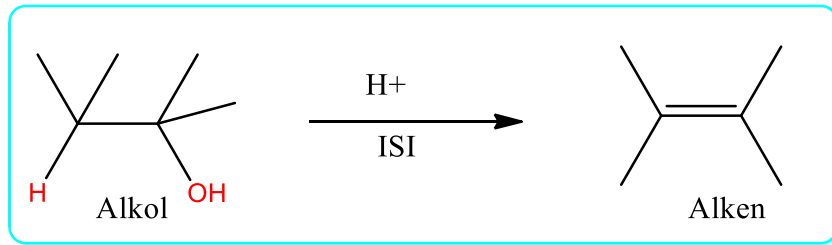
Şekil 1-3 Sekonder alkil halojenürlerden alken eldesi

Baz hidrojen alan bir yapı olarak düşünüldüğünde, verilen molekülde hangi protonu koparacağı sorusu önemlidir. Burada bilinmesi gereken, bazın halojene yakın (komşu) olan bir protonu almasıdır ki, mümkün iki farklı tür komşu hidrojen vardır. Bunlardan biri etil gurubunun, diğeri ise metil gurubunun hidrojenidir.



### 1.3 Alkollerin Eliminasyonu ile Alken sentezi

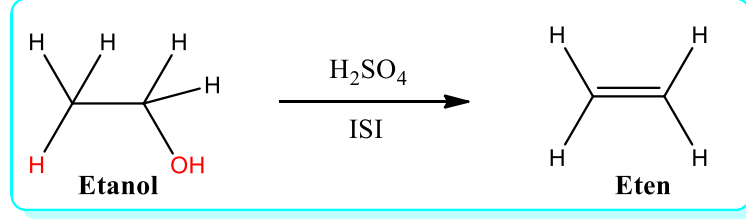
Birçok alkolün güçlü asidik ortamda ısıtılması su ayrılması ile alkenleri verir.



Şekil 1-4 Alkollerden alken sentezi

Asit olarak çoğunlukla sülfürik asit ya da fosforik asit kullanılır. Neden HCl, HBr vb. kullanılamaz tartışınız?

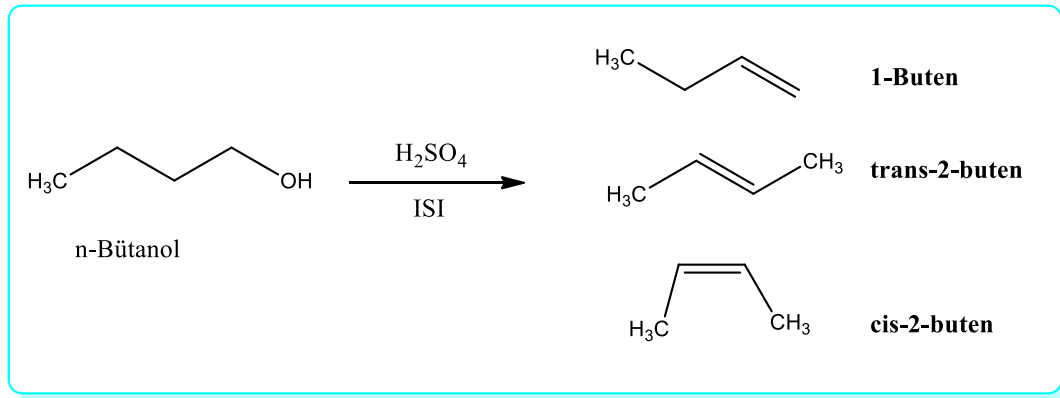
Örnek olarak etil alkolün sülfirik asitle 180 °C ye ısıtılması eten verir.



Şekil 1-5 Etanolden eten sentezi

Bu yöntemle prapanol ve etanolden sadece birer ürün elde ederken, alkilhalojenürlere benzer olarak büyük molekülü alkollerin eliminasyonunda da çeşitli ürünlerin karışımını elde ederiz.

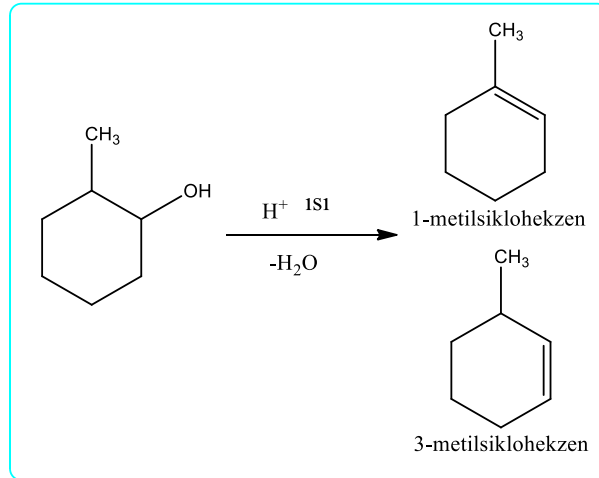
Butanol için,



Şekil 1-6 n-Bütanolün asidik eliminasyonu

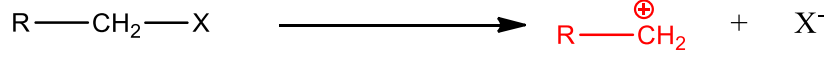
Bu farklı ürünlerin oluşumunu tartışınız.

2-metilsikloheksanol de 1-Metilsiklohexen ve 3-metilsikloheksen olmak üzere iki ürün verir.

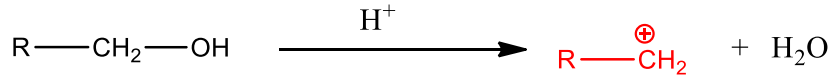


## 2. KARBOKATYON OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

Karbokasyon, pozitif yüklü karbon atomu anlamına gelir ve karbon atomuna bağlı bir gurubun yada atomun bağ elektronlarını da alarak ayrılması sonucu oluşur. Örnek olarak, bir alkil halojenürden halojen ayrılması karbokasyon oluşturur.



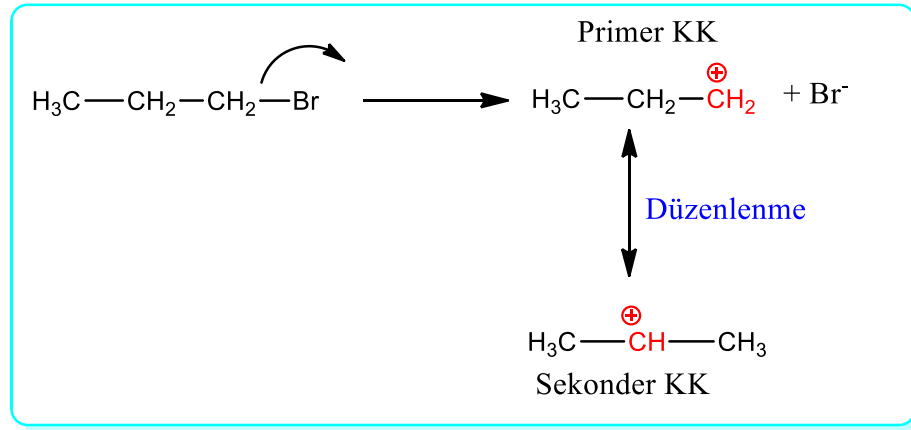
Yada alkollerden asidik ortamda su ayrılması, karbokasyonları verir.



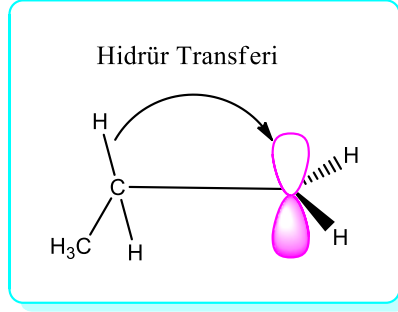
Karbokasyon oluşuktan sonra ortama ve şartlara bağlı olarak daha kararlı karbokasyon durumuna geçebilir. Bu durum aşağıda detayları ile incelenecektir.

### 2.1 Karbon iskeletinde değişiklik olmadan düzenlenme.

Daha önceden de görüldüğü üzere, propil karbokasyonu primer ve sekonder olmak üzere iki duruma geçebilir ve bunlardan sekonder olan primere göre daha karardır.

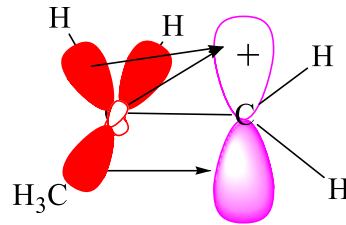


Düzenlenme tepkimesine daha detaylı bakıldığında karbokasyon kararlılığının sebebi olan hiperkonjugasyon etkisinin daha ileri durumu olduğunu anlamak çok da zor olmaz.



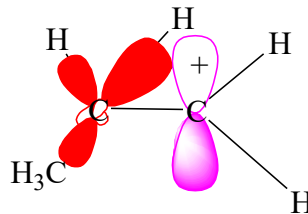
Her şey boş p-orbitalinin elektron ihtiyacının artması ile başlar. Oluşan karbokasyon pozitif yüklü olduğundan elektron ihtiyacını genelde bir nükleofilden karşılamayı tercih etmesine rağmen kendisine yakın olan kendi molekülünün orbitalleri ile de etkileşmeye başlar.

Bu orbitaller hemen  $\beta$ -konumundaki karbona bağlı atom ya da grupların bağlarıdır.

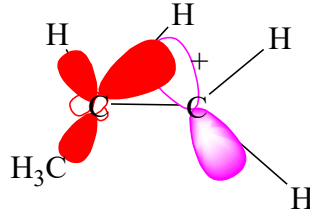


Aslında karbokasyon kararlılığına sebep olan ve "alkil grupları elektron salıdır" ifadesinin altında yatan gerçekte budur. Bir primer karbokasyon için boş p-orbitalinin istifade edebileceği üç bağ elektronu vardır ve kendisine bu üç bağdan mümkün olduğu kadar elektron sağlar. Burada iki tane C-H bağı bir de C-C bağı elektronlarını kendisine doğru çekerek ve kendisi de o tarafa eğilerek daha kararlı olmaya çalışır.

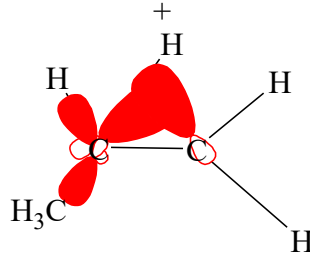
Bu elektron çekme bazen o kadar artar ki C-H bağlarından bir tanesini kendi üzerine alır.



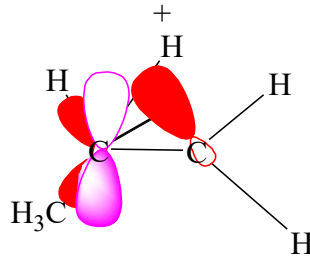
Bu geçiş bağ elektronları ile birlikte olduğundan hidrür göçü olarak ta ifade edilebilir. Bağ elektronları ile birlikte kendi üzerine aldığı bu hidrojen koptuğu yerde bir boş p-orbitali bırakır ki, karbokasyon düzenlenmesi tamamlanmıştır.



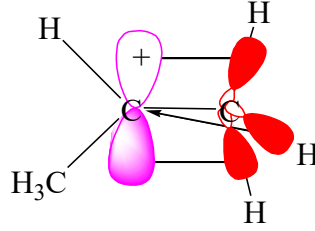
Bu düzenlenme ve geçişin mekanizmasında, boş olan komşu p-orbitali ile  $\sigma$ -bağının teması ve elektronun yavaşça  $\sigma$ -bağından boş orbitale akması ve  $\sigma$ -boş P--- boş P--- $\sigma$  dönüşümünün olduğu anlaşılmalıdır.



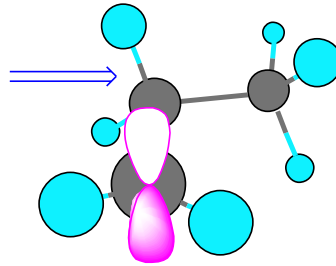
Bu esnada sürekli bir temasın söz konusu olduğu, hidrür göçünde hidrojenin sürekli molekül ile temas halinde olduğuna çok dikkat edilmeli ve hidrojenin hiç bir zaman molekülden bağımsız ve uzak olmadığı akılda tutulmalıdır.



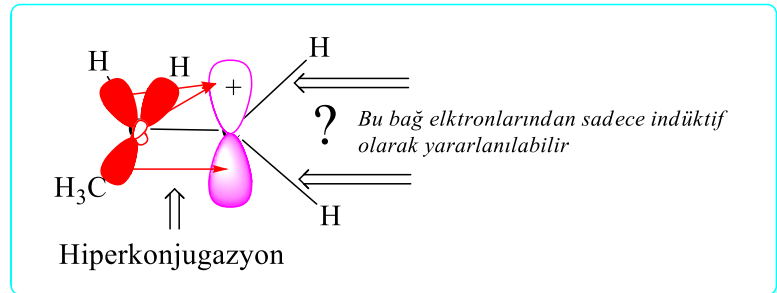
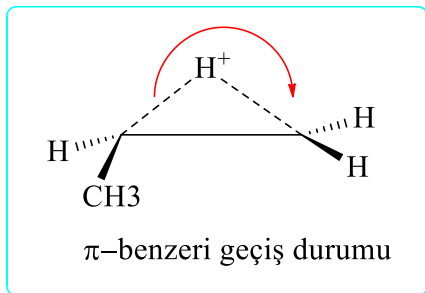
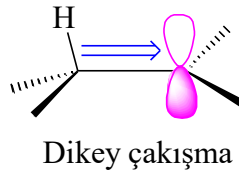
Aslında sigma bağı etrafında dönmelerle her bir komşu  $\sigma$ -bağının eşdeğer olduğunu düşünmekle birlikte geçiş yapan  $\sigma$ -bağının boş p-orbitaline dik olan bağ olduğunu anlamakta çok zor değildir.



P-orbitallerinin yatay çakışması  $\sigma$ -bağı dikey çakışmasının  $\pi$ -bağı oluşturduğu düşünüldüğünde, bu geçişin dikeye yakın başlayıp yatay bittiği görülür ki, buda boş p-orbitaline dikey olan bağın kaymasının gerekliliğini açıklar.

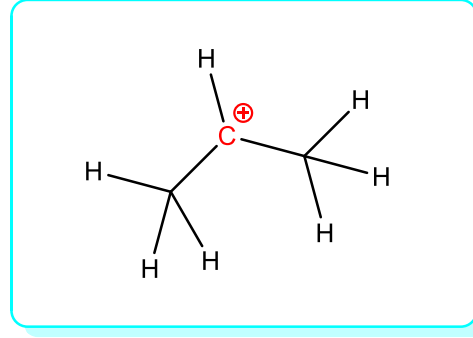


Bu geçiş ve düzenlenmenin neden gerçekleştiği sorusunu anlamakta bir o kadar kolaydır. Primer bir karbokasyonun komşu  $\beta$ -karbonunda üç sigma bağından elektron sağlama imkanının olduğu daha önce açıklanmıştı.

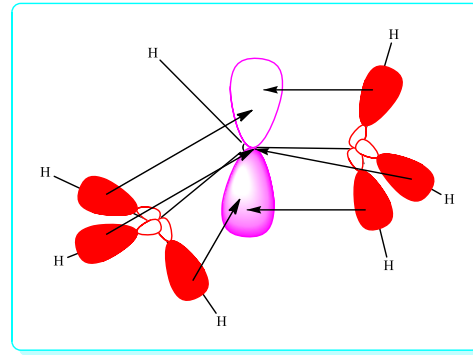




Düzenlenme sonucu oluşan sekonder karbokatyon da yararlanılan üç bağ (**3  $\sigma$  bağı hiperkonjugasyonu**) altıya çıkmakta ve pozitif karbon elektronca daha fazla doyurulmaktadır.



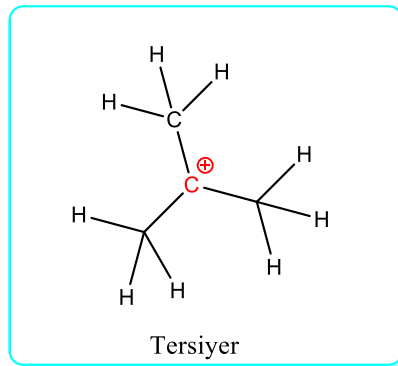
Yeni oluşan karbokatyon



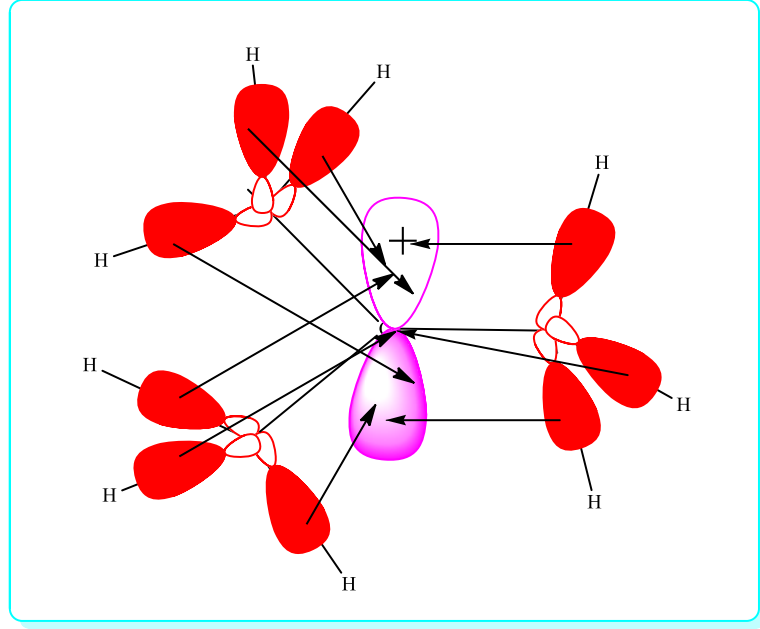
“Tabii olarak daha fazla bağdan (**6  $\sigma$  bağı hiperkonjugasyonu**) elektron sağlayan karbokatyonun elektron ihtiyacı azalmış kararlılığı da artmış olur”

Tersiyer bir karbokatyon için bu durum düşünüldüğünde elektron sağlayan  $\sigma$ -bağı sayısı dokuz çıkar ki, primer ve sekonder yapıya göre daha da kararlı bir durum ortaya çıkar.

Tersiyer karbokatyon olması durumunda **9  $\sigma$  bağı hiperkonjugasyonu** olduğuna dikkat ediniz.



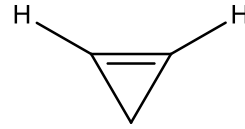
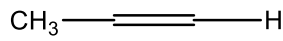
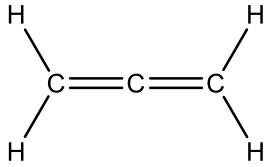
Tersiyer



Karbokasyon düzenlenmesinin temel esprisi budur ve kararlılık Tersiyer > Sekonder > primer şeklinde değişmektedir.

### Uygulama:

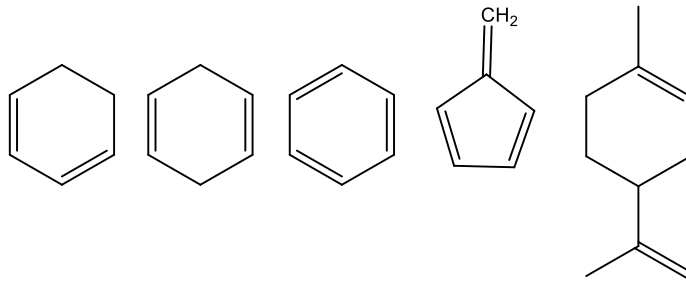
1- $C_3H_4$  için mümkün olan tüm açık yapıları yazınız.



2- $C_4H_6$  için mümkün olan tüm açık yapıları yazınız.

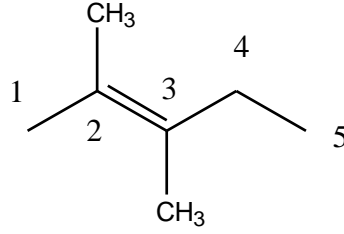
Öğrenciye bırakılmıştır- 9-tanedir.

3- Aşağıdaki bileşiklerin hangisinde Konjuge bağ vardır?





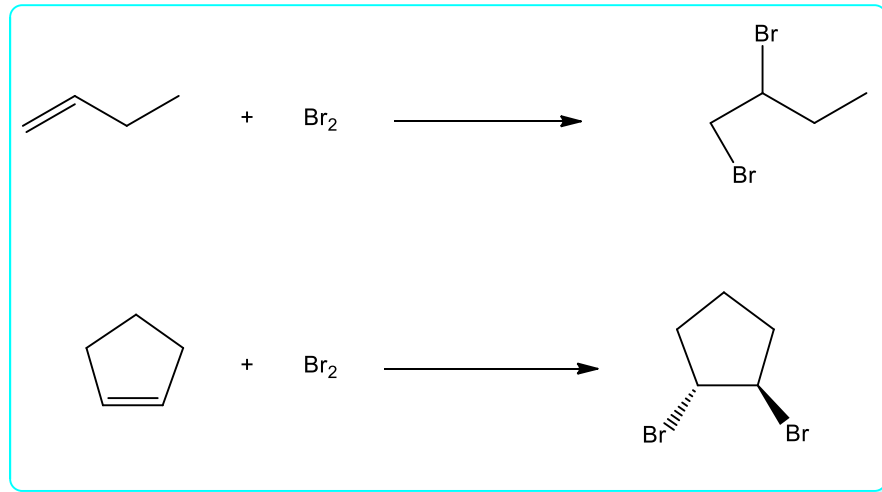
S/ 2,3-dimetil-2-penten'in açık formülünü yazınız.



S/ Aşağıdaki ismi verilen moleküllerin açık formüllerini yazmayı da siz deneyiniz.

- 3-hexin
- 1,2-diklorosiklobuten
- 2-bromo1-3-butadien
- cis-1,2-dikloroeten
- trans-1-chloropropen

S / 1-Buten ve siklopenten'e brom katılması reaksiyon denklemlerini yazınız.

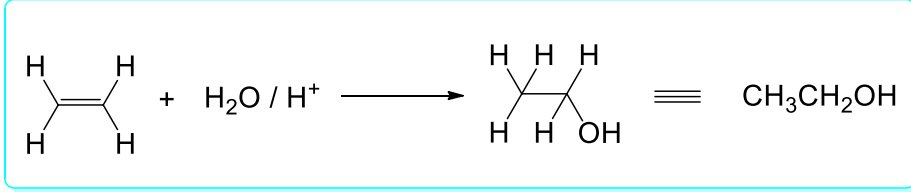


*Alkenlere brom katılması reaksiyonları alkenlerin tanınma reaksiyonlarından da biridir. Bromun karbontetraklorür çözeltisi sarı renkli olmasına rağmen, alkene katılmada bu renk kaybolur. Kesin belirleyici olmamakla birlikte alkenlerin tanınmasında kullanılan bir yöntemdir.*

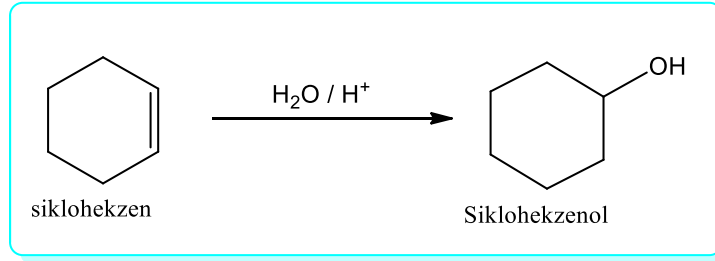
### 3. Alkenlere Katılma Tepkimeleri

#### 3.1 Alkenlere su katılması

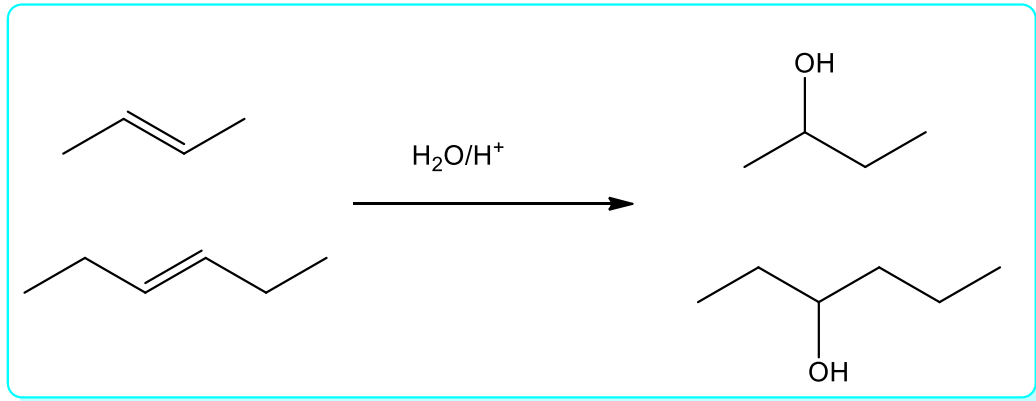
Suyun asidik ortamda alkenlere katılması alkollerı verir. Genel olarak bu reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.



Örnek olarak, siklohezene asidik ortamda su katılması sikloheksanol verir.

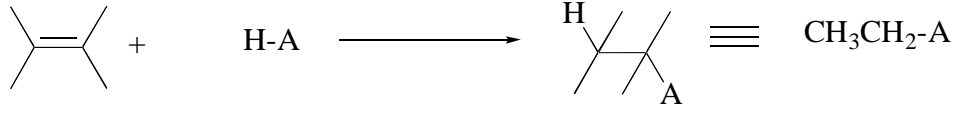


S/ 2-Buten ve 3-hexen'e asidik ortamda su katılması reaksiyonlarını yazınız.



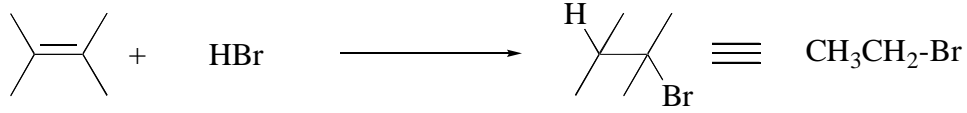
#### 3.2 Alkenlere Asit Katılması

Alkenlere birçok asit katılma reaksiyonu verir bunlardan, hidrojen içerenlerde asidik hidrojen çift bağın bir tarafına bağlanırken diğer tarafına asidin artakalan kısmı bağlanır.

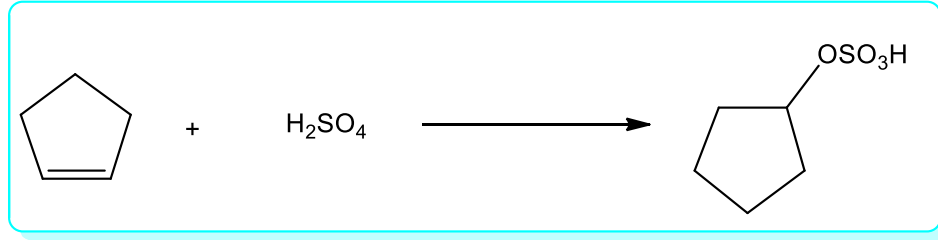


Asit olarak, HCl, HI, HBr, H-OSO<sub>3</sub>H, H-O-CO-R genelde kullanılanlardır.

Örneğin, Eten'e HBr katılması,



Siklopenten ile sülfirik asidin reaksiyon denklemini ise,

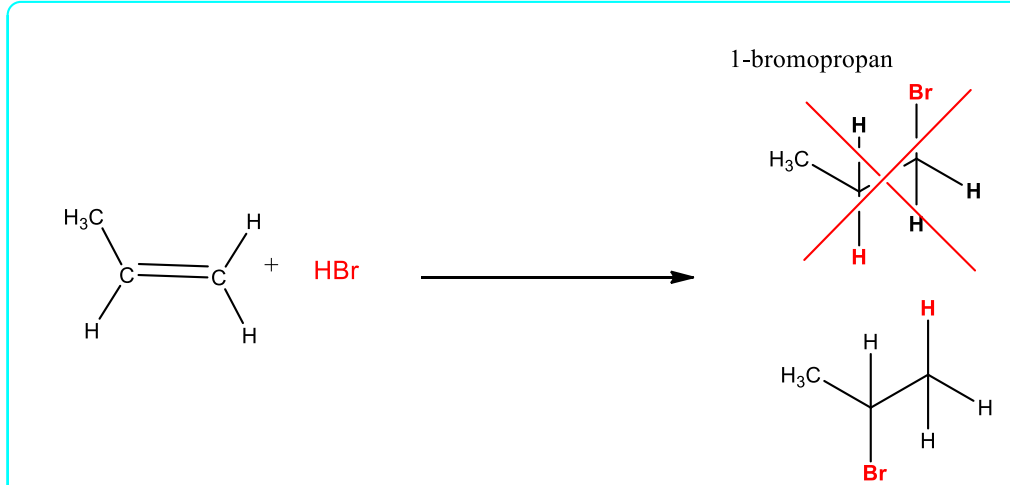


S / Aşağıdaki reaksiyon denklemlerini tamamlayınız.

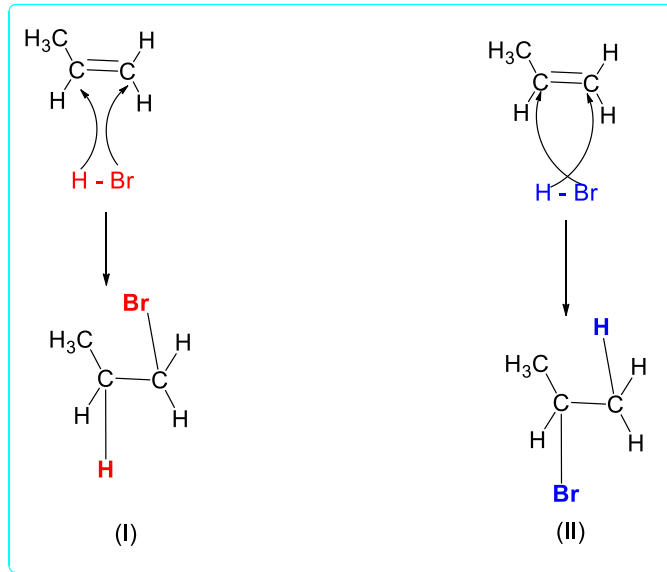
- a) 2-Buten + HI----->  
 b) Siklohezen + HBr----->

### 3.3 Alkenlere Hidrojen asitleri (HX) katılması: MARKOFNİKOF KURALI

Alkenlere katılmalarda, eğer alken ve katılan grup simetrik değilse hidrojen ve geri kalan kısmının alkenin hangi tarafına bağlandığı önem arz eder. Burada oluşma ihtimali olan iki tane molekül ortaya çıkar.



Görüldüğü gibi, bir defasında hidrojen  $\text{CH}_3$  ve bir hidrojenin bağlandığı karbon atomuna bağlanırken, diğerinde ise iki hidrojen atomunun bağlı bulunduğu karbon atomuna bağlanmıştır.



Bu reaksiyonun laboratuvar şartlarında yapılması sonucunda sadece (II) numaralı reaksiyon ürününün oluştuğu (I) numaralı reaksiyonunsa oluşmadığı ile karşılaşılır.

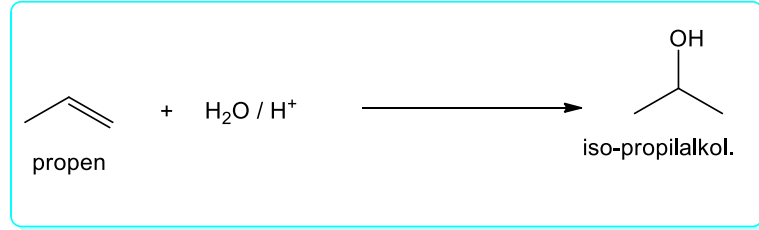
Burada dikkat edilirse hidrojen, hidrojenin çok olduğu yere (**iki tane H**) bağlanmıştır. Brom ise hidrojenin az olduğu yere (**bir tane H**) bağlanmıştır.

Bu durum genel kural olarak, Markofnikof kuralı olarak bilinir.

**Markofnikof kuralı :** *Alkenlere katılmalarda elektropozitif kısım (Hidrojen atomu) hidrojen atomunun çok olduğu yere bağlanır.*

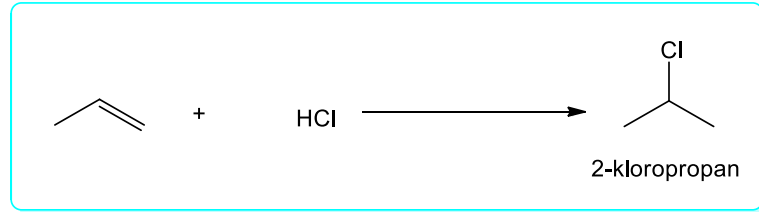
Bağlanmanın belli bir yere olduğu bu tür reaksiyonlara **regiospesifik**- yer seçici- reaksiyonlar denir. Yani, Markofnikof kuralı regiospesifik bir reaksiyondur, hidrojen ve diğer gurubun nereye bağlanacağı önceden belirlenebilir.

S / Propen'e su katılması reaksiyonunu yazıp ürünü isimlendiriniz.

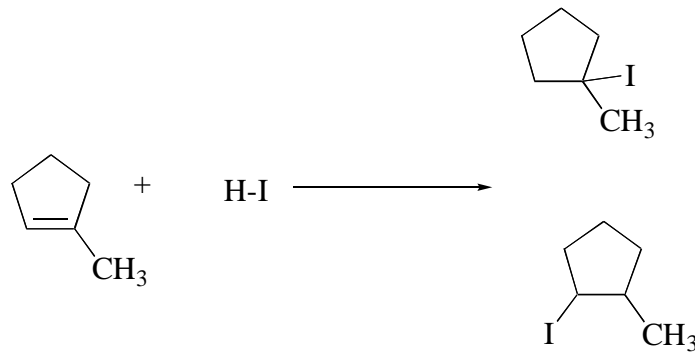


2-hidroksiopropanol-, **iso**- ikinci karbona bağlı bulunan substituentler için özel bir adlandırmadır. Bu bir regiospesifik reaksiyondur ve burada 1-propanol ya da diğer adı ile n-propanol oluşmaz.

Propen'e hidroklorik asit katılması da benzer şekilde sadece 2-kloropropan verir.



S / Aşağıdaki ürünlerden hangisinin oluşacağını tahmin ediniz?



Hatırlatma, *eğer bir asimetrik reaktif bir asimetrik alkene katılıyorsa, elektro pozitif kısım hidrojenin fazla olduğu yere bağlanır.*

Burada asimetrik reaktiflerde polarlık olduğu anlamına gelir ki, **Elektrofil** ve **Nüklefil** diye isimlendirilen iki kısım ortaya çıkar.



Bunlardan;

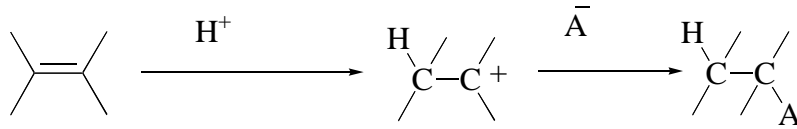
**Elektrofil**, Latince elektron seven anlamına gelip genelde pozitif (+) yüklüdür,  $E^+$  olarak genel gösterime sahip ve reaksiyona gireceği molekülün tabi olarak negatif kısmını tercih eder.

**Nükleofil**, Latince çekirdek seven anlamına gelip genelde negatif (-) yüklüdür  $Nu^-$  şeklinde gösterime sahip ve reaksiyona gireceği molekülün pozitif kısmını tercih eder.

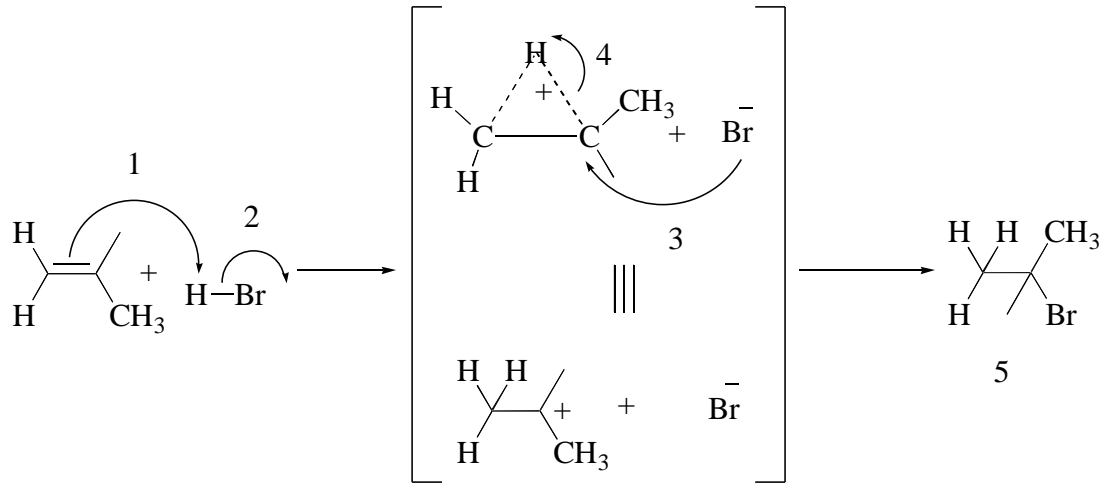
Reaksiyonlarda, elektrofil ya da nükleofilin başlatması ile oluşur bunlar, eğer elektrofilin başlattığı reaksiyonsa, **elektrofilik reaksiyon**, nükleofilin başlattığı reaksiyon ise **nükleofilik reaksiyon** adını alır.

Alkenlere katılma reaksiyonları genelde **elektrofilik** katılmadır ve pozitif kısım ilk önce katılır, ikinci basamakta ise asidin geri kalan kısmı oluşan karbokatyona bağlanır.

Asit katılmasını örnek olarak alalım;



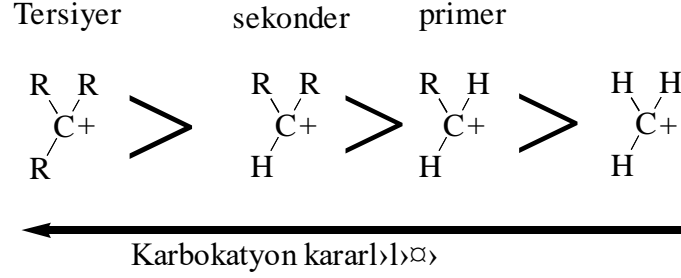
Markofnikof katılmasının mekanizması da bu şekilde açıklanabilir.



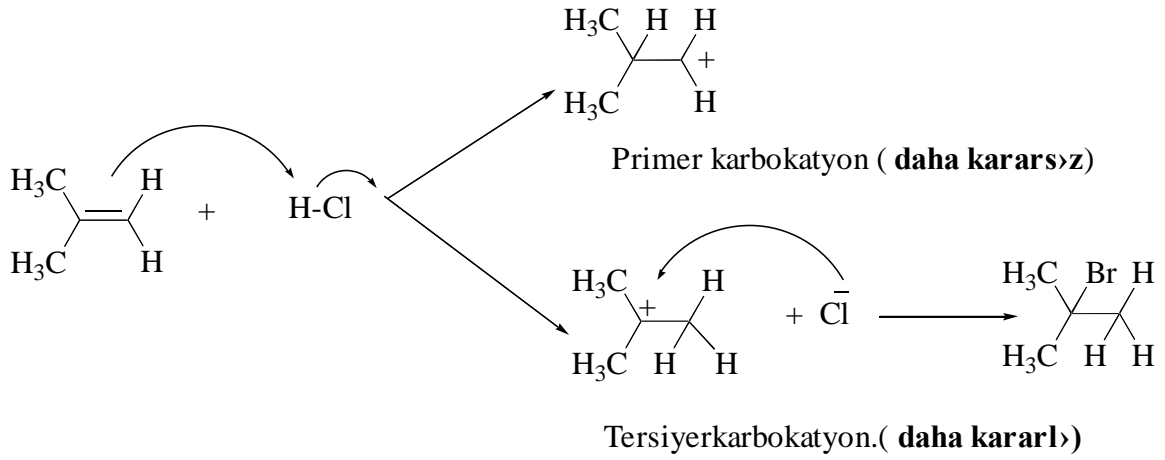
Mekanizmada 1-numaralı ok işareti, ilk önce alkenin çift bağının protona atak yaptığını ve 2-numaralı ok işareti ise bromun her iki elektronu alarak eksi (-) yüklü ayrıldığını göstermektedir. Oluşan karbokasyon köprülü şekilde veya açık şekilde olabilir. 3-numaralı ok işareti ile, bromun hidrojenin bağlandığı yönün ters tarafından bağlanması ve köprünün açılması ile trans katılma tamamlanmış ve ürün -5- oluşmuştur.

Reaksiyon denkleminde de görüleceği üzere hidrojen hidrojenin çok olduğu yere bağlanmıştır.

Markofnikof katılmasında oluşan karbokatyon kararlılığı da büyük önem arz eder. Bilindiği gibi karbokatyon kararlılığı tersiyer >sekonder>primer şeklinde değişir.

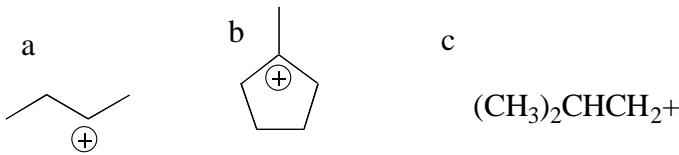


Bu durumu 2-metilpropene hidroklorik asit katılması ile inceleyelim.



Reaksiyon mekanizmasından da görüleceği üzere, hidrojenin katılması iki tür karbokatyon oluşturur. Primer ve tersiyer, tersiyer karbokatyon daha kararlı olduğundan klor tersiyer yapıya bağlanmıştır.

S / Aşağıdaki karbokatyonları, primer sekonder, tersiyer durumlarına göre isimlendirerek kararlılık sırasına göre yazınız.

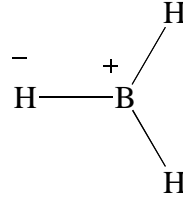


(b>a>c)

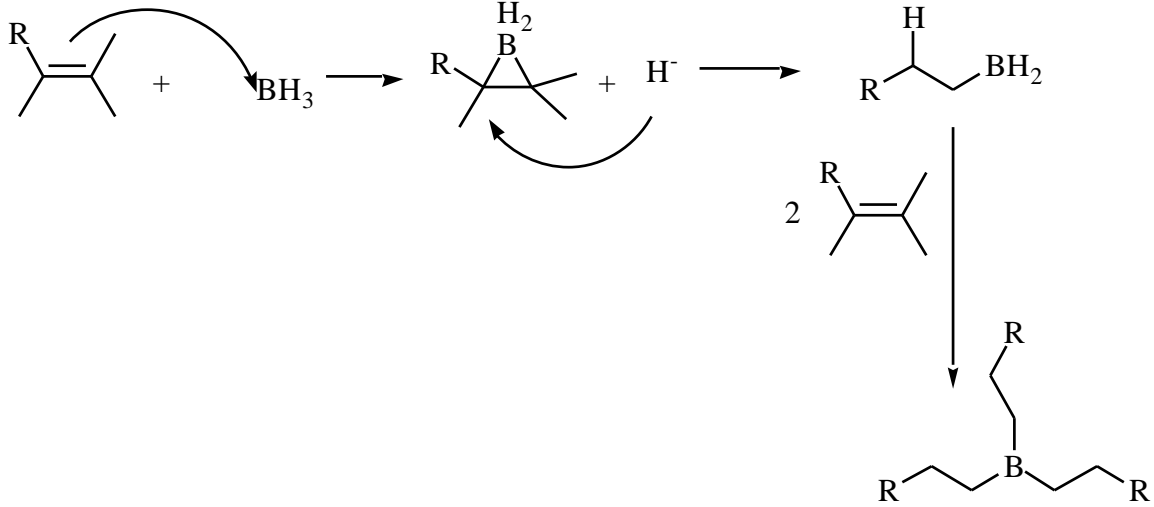
### 3.4 Alkenlere katılmada ANTI MARKOFNİKOF KURALI (BH<sub>3</sub>)

**Markofnikof kuralında** hidrojenin genelde bileşikler içerisinde **pozitif yüklü** olmasından dolayı hidrojenin çok olduğu tarafa bağlandığı unutulmamalıdır.

Eğer hidrojenin kısmen negatif yüklü olduğu bileşikler kullanılırsa durum bunun tersidir ve hidrürler hidrojenin az olduğu tarafa katılırlar.

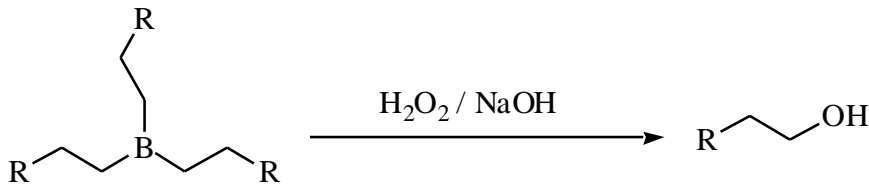


Burada bor hidrürdeki bor bir Lewis asididir ve boş bir orbitali olduğundan (açık olarak inceleyiniz) pozitif yüklüdür. Katılmada bor hidrojenin çok olduğu yere katılacaktır.



Hidroborasyon da bor üzerinde üç tane hidrojen olduğu için üç tane alken katılması olur.

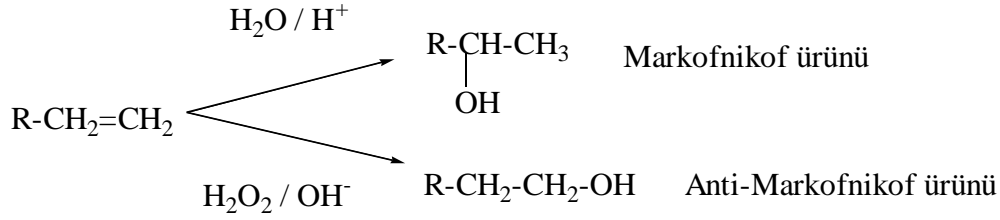
Genelde oluşan ürün izole edilemez ve reaksiyonu oksidasyon takip eder.



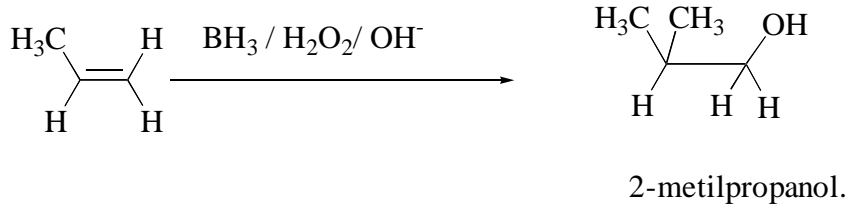
Yükseltgeme hidrojenperoksit ve sodyum hidroksit ile tamamlandığında antimarkofnikof ürünü alkoller oluşur.

Böylece alkenlerden alkol eldesini regioselektif olarak, Markofnikof ya da Anti-Markofnikof ürününü elde edebileceğimizi anlarız.

S / Aşağıdaki reaksiyon denklemini tamamlayınız.

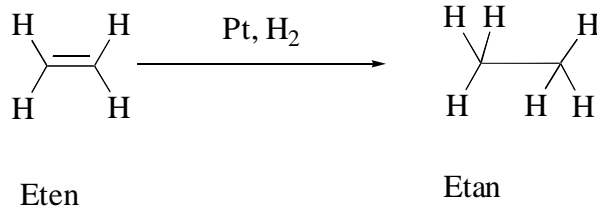


S / 2-Metilpropenin hidroborasyon oksidasyon ürünü nedir ?

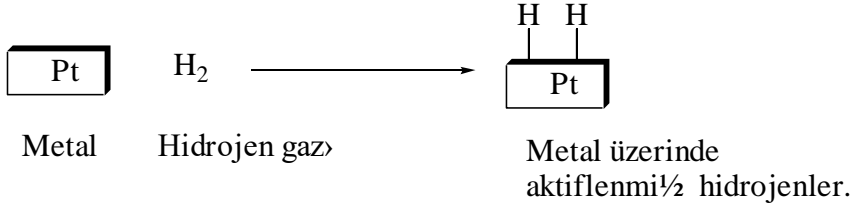


### 3.5 Alkenlerde Hidrojenleme Reaksiyonları

Pt ( Platin), Pd(Palladyum), Ni ( Nikel) gibi metallerin katalizi yardımı ile alkenlere hidrojen gazı katılır ve alkanları verir.

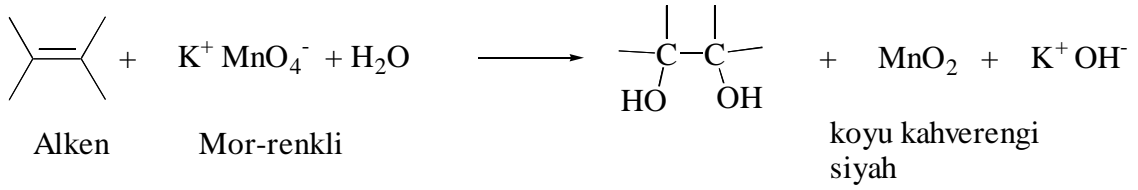


Hidrojen gazı katalizör üzerinde aktiflenir ve alkene aynı yönden katılır.



### 3.6 Alkenlerin permanganatla yükseltgenme reaksiyonları:

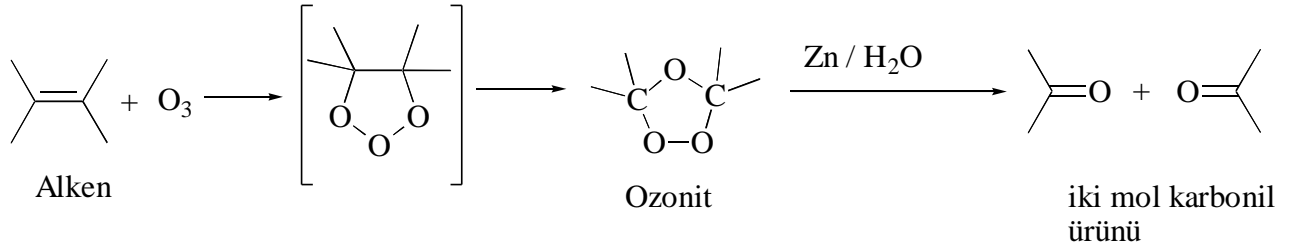
Alkenler bazik potasyum permanganatla (  $\text{KMnO}_4$  ) glikolleri ( 1,2-diol) oluştururlar.



Alkenlere permanganat katılması esnasında, permanganatın mor rengi kaybolurken siyahımsı mangan dioksit oluşur ki bu rengin mordan siyaha dönme **alkenlerin tanıma reaksiyonu** olarak da kullanılır.

### 3.7 Alkanların ozonlama ( $\text{O}_3$ ) reaksiyonları.

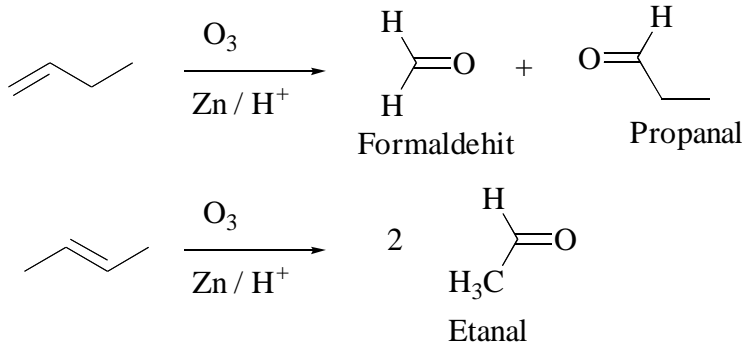
Alkenler ozon (  $\text{O}_3$  ) le çok hızlı bir şekilde reaksiyon vererek ozonidleri oluştururlar ki bunlar da çok reaktif olup izole edilemezler, izolasyonları bazen patlamalara sebep olur. Ozonidler çinko ve sulu asitlerle iki karbonil ürününe parçalanır.



Ozonlama denen bu toplam reaksiyonda asıl sonuç, alkenin çift bağının her iki tarafına da oksijen bağlanmasıdır.

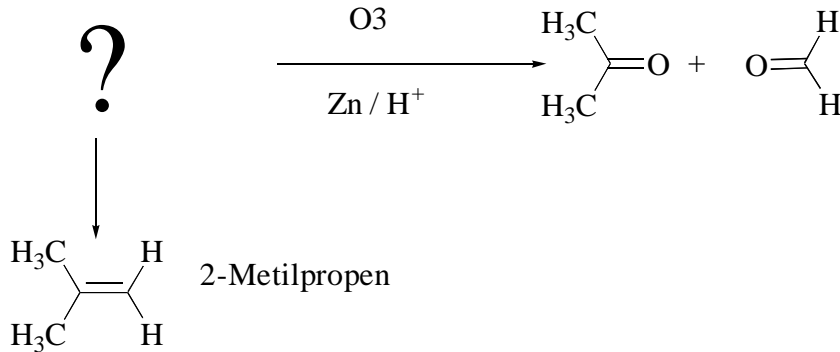
Ozonlama sonucu simetrik moleküller iki mol aynı ürünü oluştururken, simetrik olmayan alkenler de iki farklı ürünün karışımını verirler.

Örnek olarak, 2-buten iki mol etanal verirken, 1-buten bir mol formaldehit ve bir mol propanal verir.

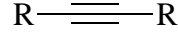


S / Bir alkanın ozonlanması aseton ( Dimetil keton) ve Formaldehit vermektedir. Parçalanma öncesi alkenin yapısı nedir.

Aseton- CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub> ve Formaldehit, H<sub>2</sub>CO

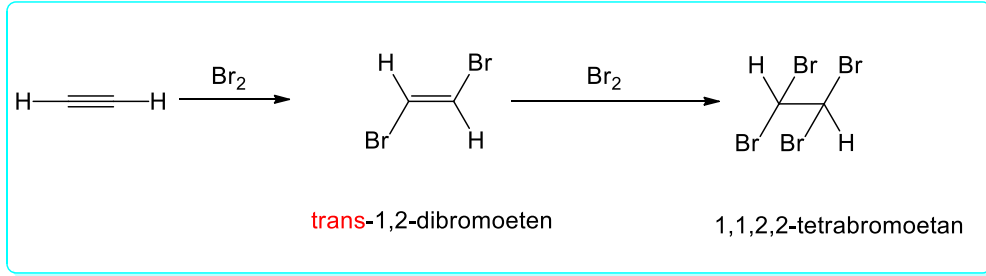


#### 4. ALKİNLER (ASETİLENLER)



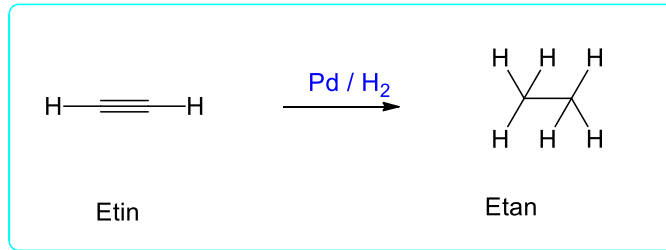
Asetilenler, Alkinler bazen kendi serilerinin ilki olan asetilene atfen asetilenler diye de bilinir. Aralarında üçlü bağ bulunan iki karbon atomunun bağlanmaya müsait sadece iki ucu kalmıştır ve bağ açısı  $180^\circ$  dir. Yani yukarıda gösterildiği gibi düzlemseldir ve cis-trans izomerleri yoktur. SP-hiprit orbitali yapan (ilk bölümde hibritleşmeye tekrar bakınız) iki karbonun bir bağı hibritleşmiş **SP**-lerinin üst üste, diğerleri ise hibritleşmemiş **P** orbitallerinin karşılıklı çakışması ile oluşmuştur.

Alkenlerde gösterilen birçok katılma reaksiyonu biraz yavaş reaksiyon vermekle birlikte alkinler için de geçerlidir. Örnek olarak brom Alkinlere katılarak,

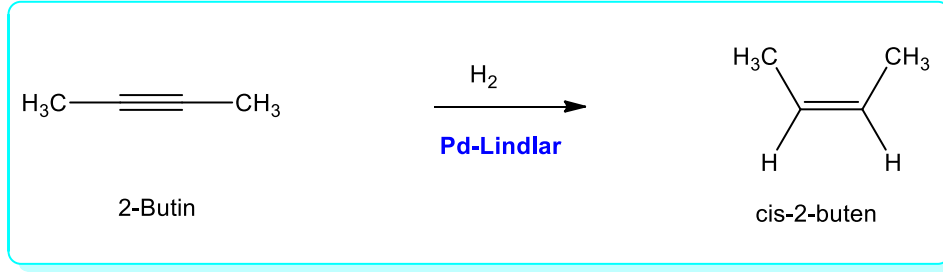


Görüldüğü gibi, ilk katılma alkenlere benzer olarak trans ürün verirken oluşan alken yine çift bağ içerdiği için tekrar katılma vererek 1,1,2,2-tetrabromoetan verir.

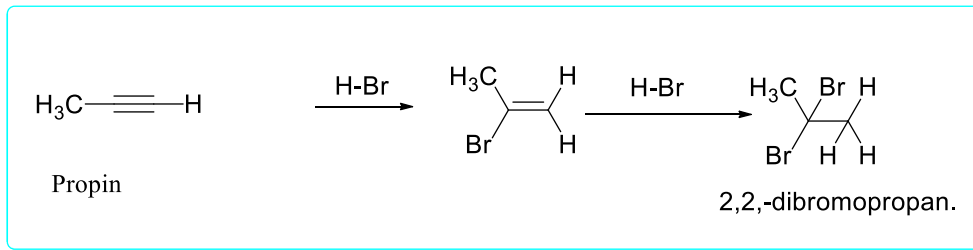
Alkinlerin hidrojenlenmesi de tamamen alkanlara kadar gitmektedir.



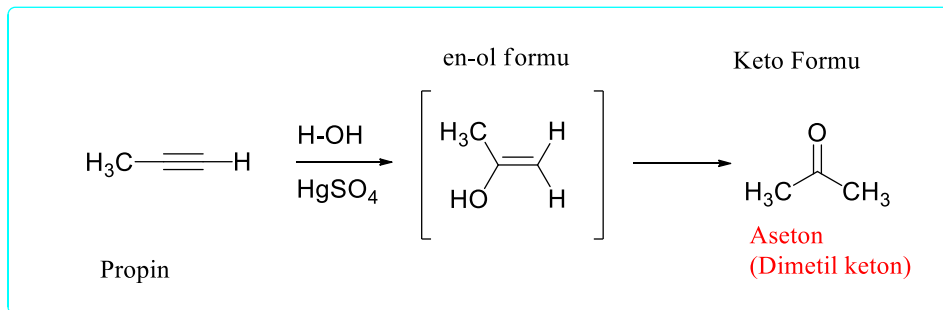
Bu durumdan kurtulmak, yani sadece bir mol hidrojen katarak alken durumunda kalmak da mümkündür. Tekli için kullanılması gerekli olan özel bir katalizör vardır ve buda **Lindlar katalizörü** olarak adlandırılır.



Simetrik olmayan alkinlere katılmalarda da Markofnikof kuralı yine alkenlerdeki gibi aynen geçerlidir ve iki defa ayrı ayrı uygulanması gereklidir.



Alkinlere su katılmasında ise sadece asit yeterli olmayıp civa iyonunun da yardımı gerekmektedir. Civa iyonu molekülün üçlü bağıyla kompleksleşip bağı aktifler ve katılmayı kolaylaştırır. Katılma ürünü yine bir vinil alkolüdür (en-ol) ki buda resonansla daha kararlı karbonil bileşiği (keto) halini alır.

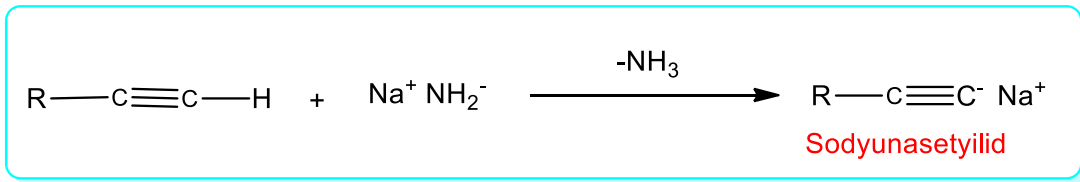


S / Aşağıdaki reaksiyon denklemlerini tamamlayınız.



- a)  $\text{EtC}\equiv\text{CH} + 1 \text{ mol Br}_2 \longrightarrow$
- b)  $\text{EtC}\equiv\text{CH} + 2 \text{ mol Cl}_2 \longrightarrow$
- c) 1-Pentin + 1 mol ve 2 mol HBr  $\longrightarrow$
- d) 1-Butin +  $\text{H}_2\text{O} / \text{Hg}^{2+}, \text{H}^+ \longrightarrow$

Asetilenik hidrojenler-(*üçlü bağa direk bağlı olan*)- asidiktir ve sodyum amid gibi güçlü bazlarla koparılarak “**ylid**” denen tuzları oluşturur.



Bu tuzlarda Akil halojenürler ile tepkime vererek daha uzun zincirli yapılar oluşturabilir.

