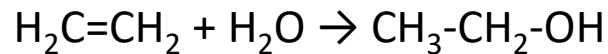


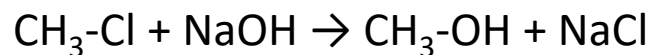
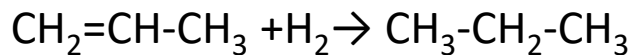
Szerves molekulák, szerkezet és funkció

A kémia vizsgától a biokémia szigorlatig

Dr. Lengyel Anna



Szerves reakciók



Típusok: elektrofil nukleofil és gyökös

ADDÍCIÓ (2Sz → 1P)

min. 2 molekula egyesítése

REDUKCIÓ

+2 ,H' vagy -1, O'
Anabolikus
(felépítő)
folyamatok

SZUBSZTITÚCIÓ (2Sz → 2P)

egy atom (atomcsoport) cseréje

OXIDÁCIÓ

-2 ,H' vagy +1, O'
Katabolikus
(lebontó)
folyamatok

ELIMINÁCIÓ (1Sz → 2P)

két atom vagy atomcsoport
eltávolítása

KONDENZÁCIÓ: két molekula
kismolekula pl. (víz, Pi)
kihasadása mellett egyesül



Szerves molekulák

Alkánok: telített alifás szénhidrogének C_nH_{2n+2}

- Szubsztitúció – pl. halogénekkal $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3-Cl + HCl$
- Égés – pl. $C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$

Cikloalkánok: min. egy gyűrűt tartalmazó telített szénhidrogének C_nH_{2n}

- Úgy viselkednek, mint az alkánok, de addíció is lehetséges pl. halogénekkal

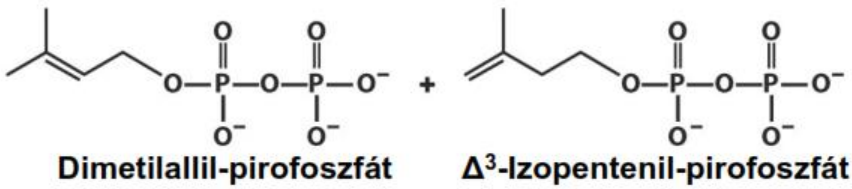
Alkének, alkinek: telítetlen szénhidrogének C-C kettőskötéssel C_nH_{2n} vagy C-C hármaskötéssel C_nH_{2n-2}

- Elektrofil addíció (szaturáció) hidrogénnel, vízzel, halogénekkal vagy hidrogén-halogenidekkel
- Oxidáció peroxiddal epoxiddá vagy permanganáttal vicinális diollá

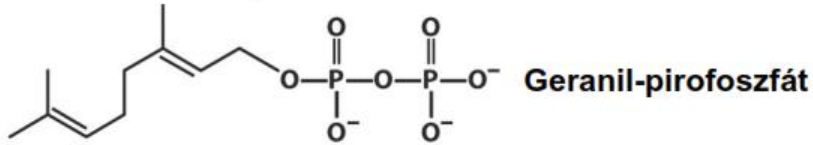
Típusok: poliének (diének) kumulált, konjugált vagy izolált kettős kötésekkel

Polimerizáció pl. polietilén, polimetilmetakrilát

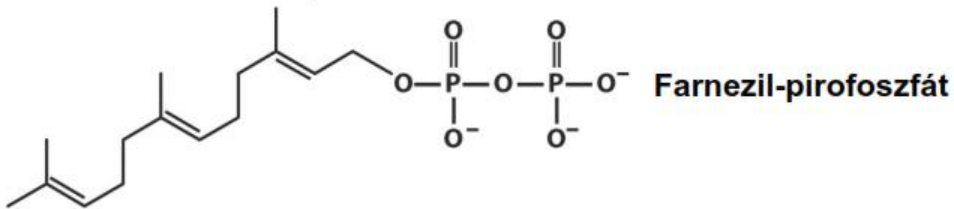
Aktivált izoprének



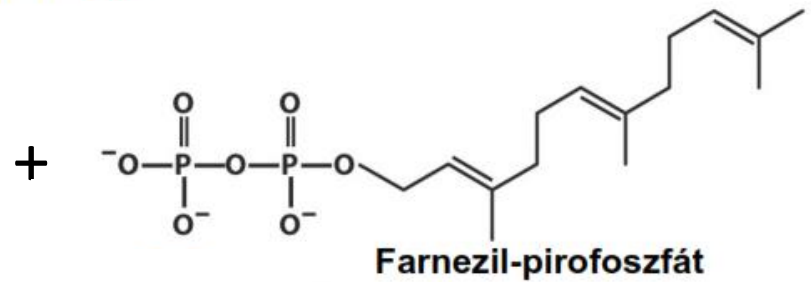
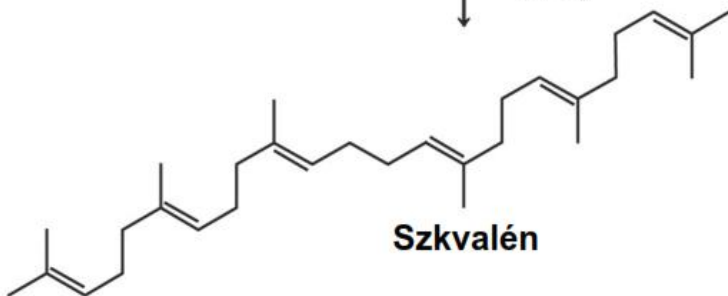
prenil transzferáz
(fej-láb kondenzáció) \rightarrow PP_i



prenil transzferáz
(fej-láb kondenzáció) \rightarrow PP_i



szkvalén szintáz
(fej-fej kondenzáció) \rightarrow NADPH + H⁺
 \rightarrow NADP⁺
 \rightarrow 2 PP_i

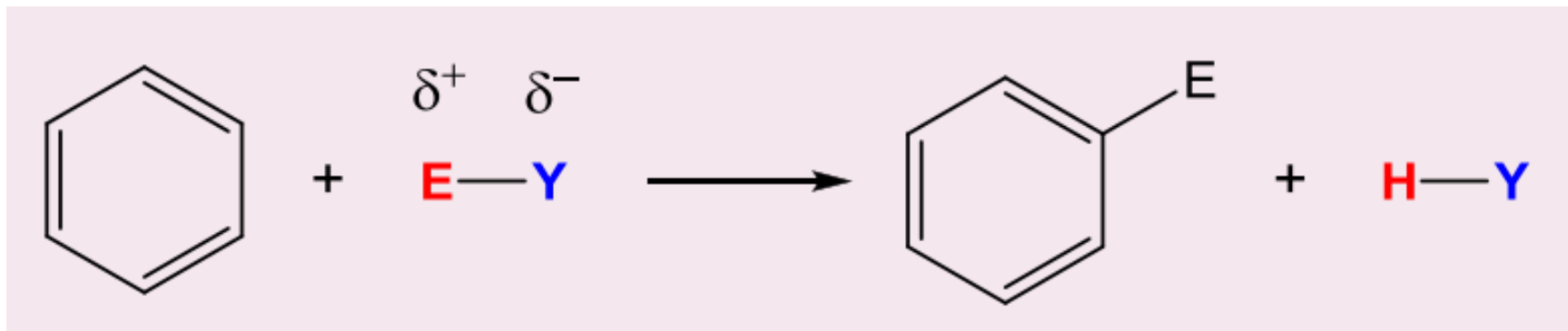


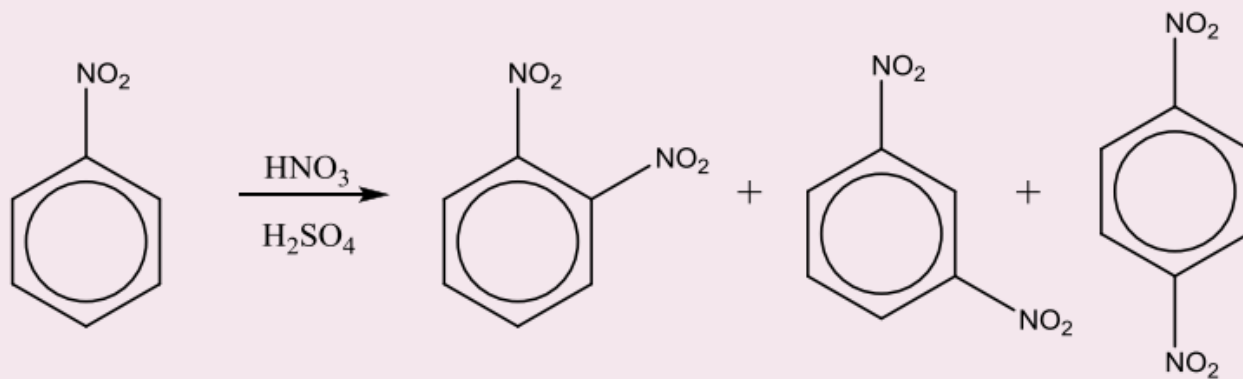
Szerves molekulák

Aromások: sík gyűrűt tartalmaznak folytonosan konjugált kettős kötés rendszerrel, melyben a π elektronok száma $4n+2$ ($n=0,1,2,\dots$) a Hückel-szabálynak megfelelően

- Csak elektrofil szubsztitúció lehetséges katalizátorok segítségével

Pl. brómozás (halogénezés), nitrálás, szulfonálás, alkilezés, acilezés





nitrobenzol

orto-
dinitrobenzol

meta-

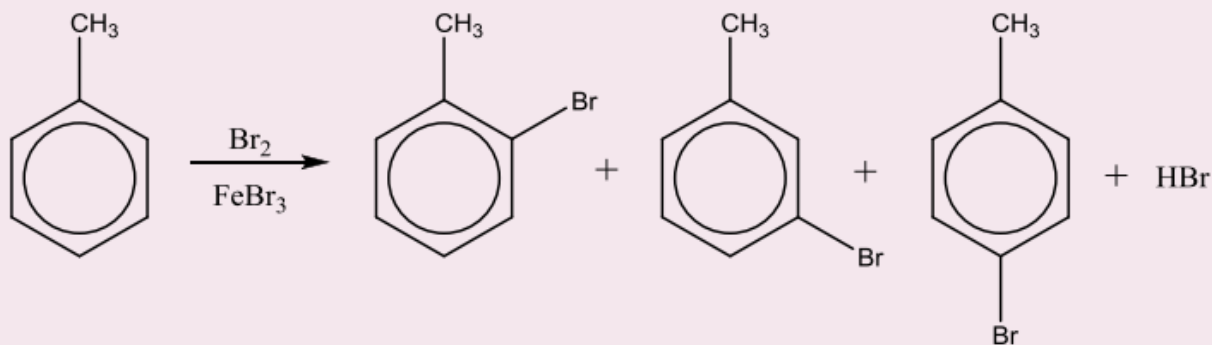
para-

6 %

93 %

1 %

Nitro csoport: m- helyzetbe irányít



toluol

Metil-csoport: o- , p-

orto-
brómtoluol

meta-

para-

helyzetbe irányít

40 %

(nyomokban)

60 %

(az amino-csoport is ilyen)

Szerves molekulák

Hidroxivegyületek

- **Alkoholok:** szénhidrogének hidroxí-származékai, az OH-csoport olyan szénen található, melynek csak egyszeres kötése van
- **Enolok:** az OH-csoport egy kettőskötésű szénhez (C=C) kapcsolódik
- **Fenolok:** az OH-csoport közvetlenül egy aromás gyűrűben található szénhez kapcsolódik
- **Aromás alkoholok:** az OH-csoport egy csak egyszeres kötésű szénhez kapcsolódik, de a molekula tartalmaz aromás funkciós csoportot

Szerves molekulák

Alkoholok:

Primer – szekunder – terciér alkoholok

Egyértékű – kétértékű (diol) – három értékű (triol) - Polyol

Tipikus reakciók:

Oxidáció

ALKOHOL	Primer	Szekunder	Terciér
Enyhe oxidáció	Aldehyd	Keton	Nincs reakció
Erős oxidáció	Karbonsav	Nincs reakció	-

Elimináció – erős savakkal melegítve alkéneket adnak (Zajcev-szabály: a hidrogénatom arról a szénatomról szakad le, melyhez eleve kevesebb H kapcsolódott; mindig a legtöbb szubsztituenssel rendelkező termék keletkezése van előnyben.)

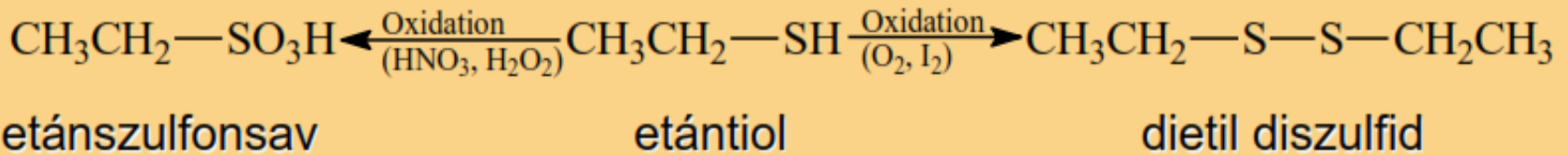
Nukleofil szubsztitúció pl. HCl

Éter-képződés R-O-R'

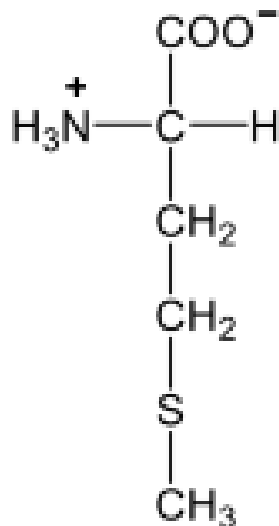
Szerves molekulák

Tiolok (merkaptánok): R-SH (szulfhidril-csoport)

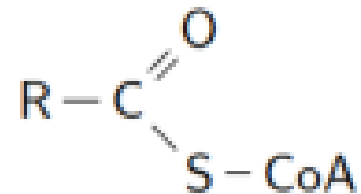
Hasonlóak az alkoholokhoz - enyhe oxidáció: diszulfidok
- erélyes oxidáció: szulfonsavak



Tioéter pl.



Tioészter pl.



Szerves molekulák

Oxovegyületek

- **Aldehidek:** $RCHO$, formil-csoport CHO
- **Ketonok:** $RCOR'$, karbonil-csoport $C=O$

Szimmetrikus, aszimmetrikus, alifás, aromás, aralkil-ketonok, endociklusos - exociklusos ketonok

Reakcióik:

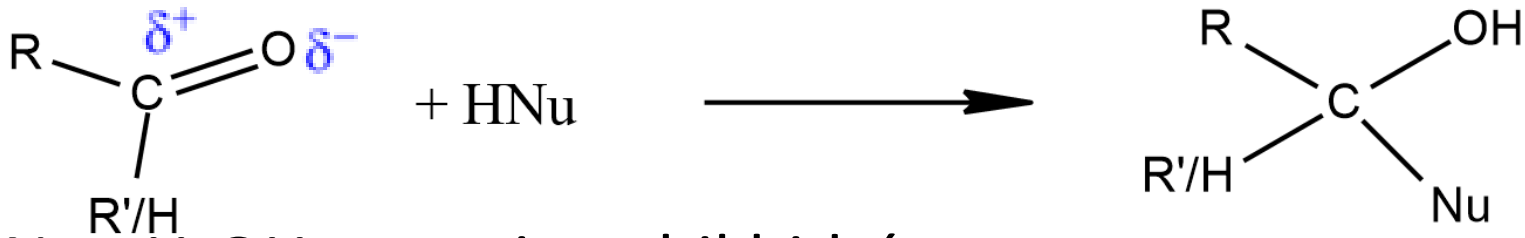
Oxidáció: az aldehidekből karbonsavak keletkeznek, ketonok \emptyset

Redukció: az aldehidekből primer alkoholok, a ketonokból szekunder alkoholok keletkeznek

Nukleofil addíció vízzel, alkoholokkal, aminokkal

Szerves molekulák

Nukleofil addíció vízzel, alkohollal, aminnal

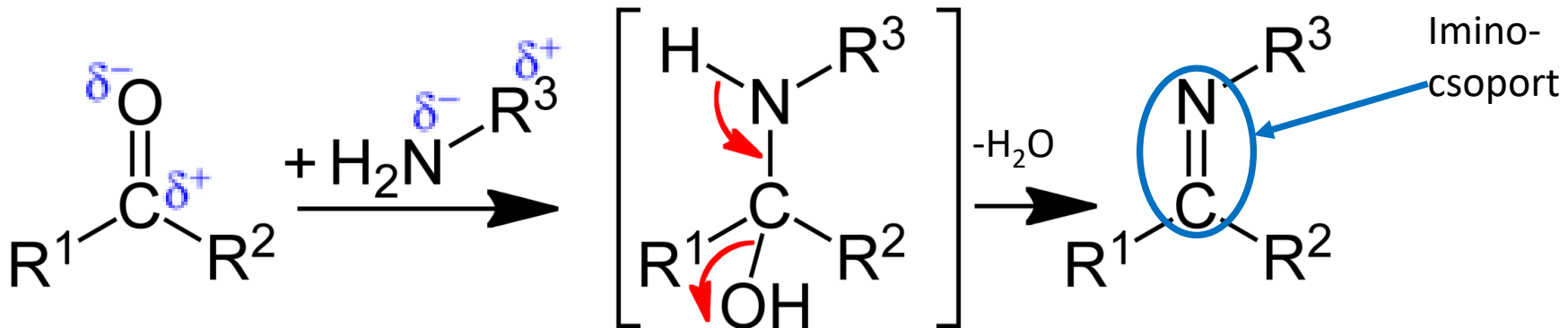


HNu= H-OH \longrightarrow instabil hidrát

HNu= R-OH \longrightarrow félacetál/félketál

+ szubsztitúció egy 2. alkohollal \longrightarrow Acetál/Ketál +H₂O

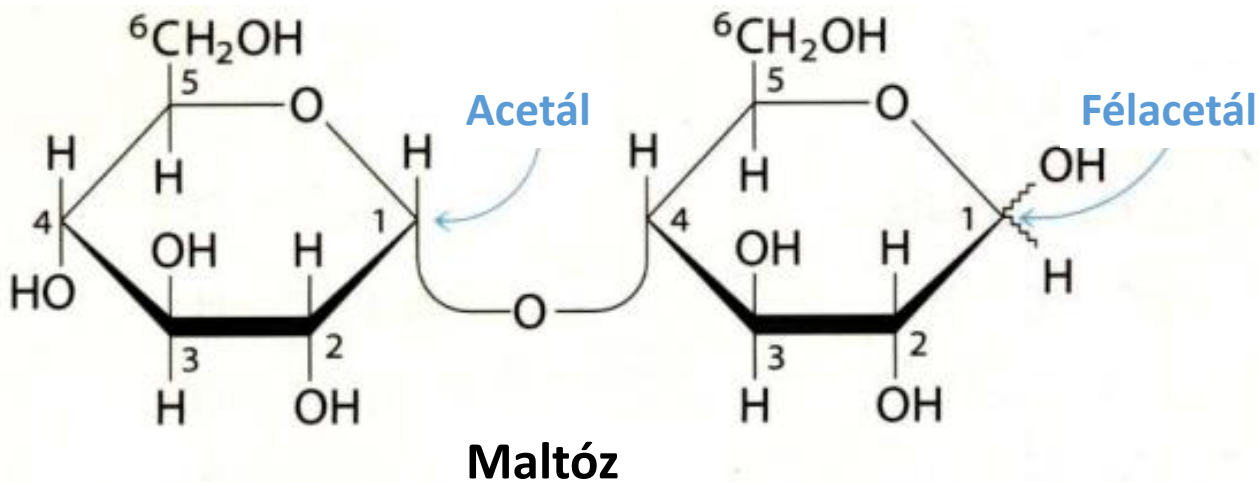
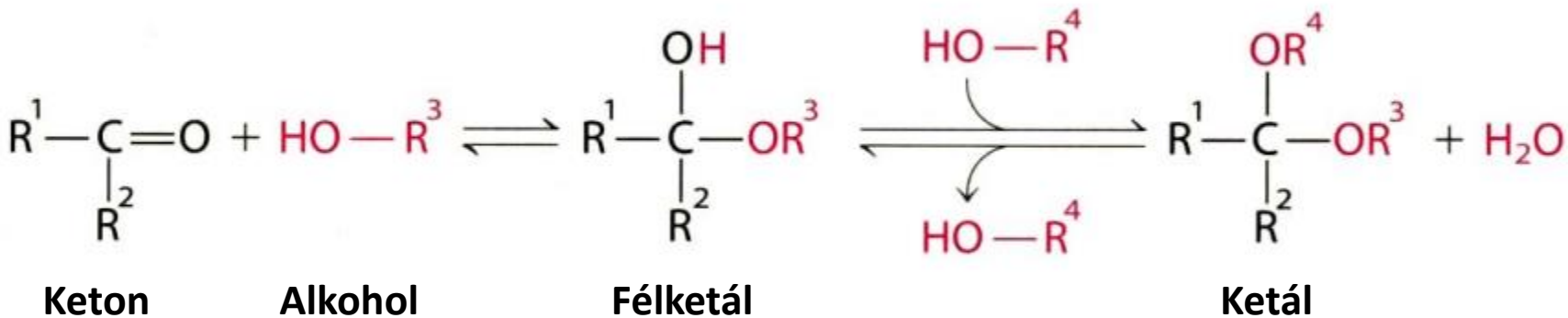
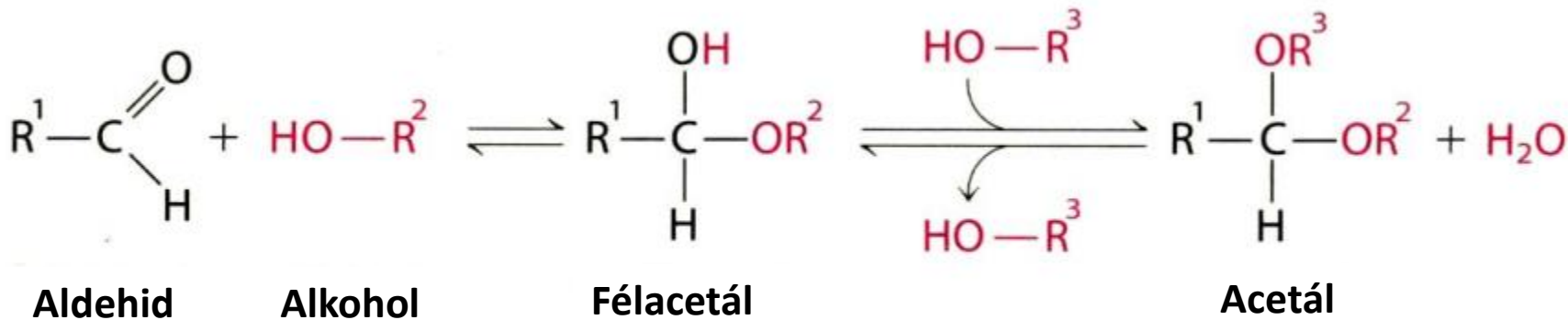
HNu= R-NH₂ \longrightarrow (instabil intermedier után) Schiff-bázis (=imin)



Kérdés

Glikozidnak nevezzük azokat a szénhidrátokat, melyek szerkezetileg vegyületek.

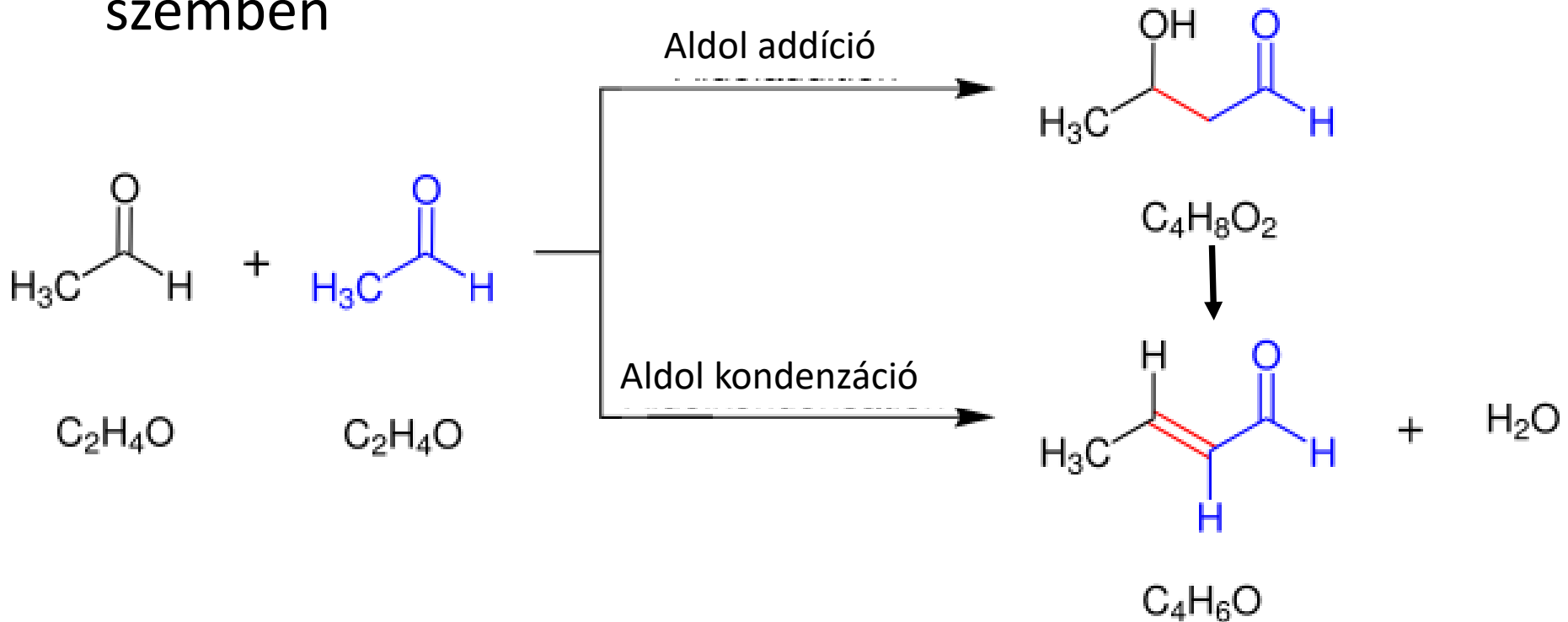
- a. éter
- b. acetál
- c. aglikon
- d. alkohol



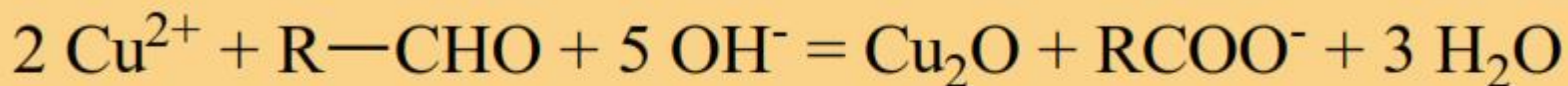
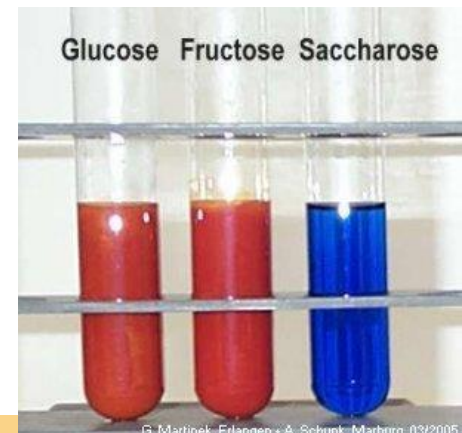
Maltóz
α-D-glükopiranozil-(1→4)-D-glükopiranóz

Aldol reakció

Aldol-dimerizáció vagy aldol-addíció: ha egy aldehid bázikus közegben deprotonálódik és nukleofilként lép fel egy másik, elektrofilként viselkedő aldehiddel szemben



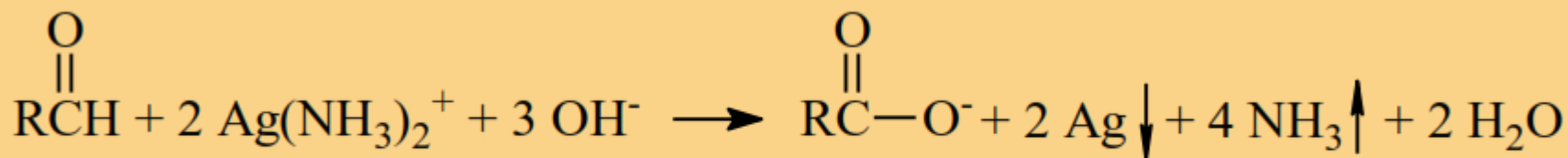
Fehling-próba



aldehid

karbonsav

Tollens-próba (Ezüsttükör-próba)



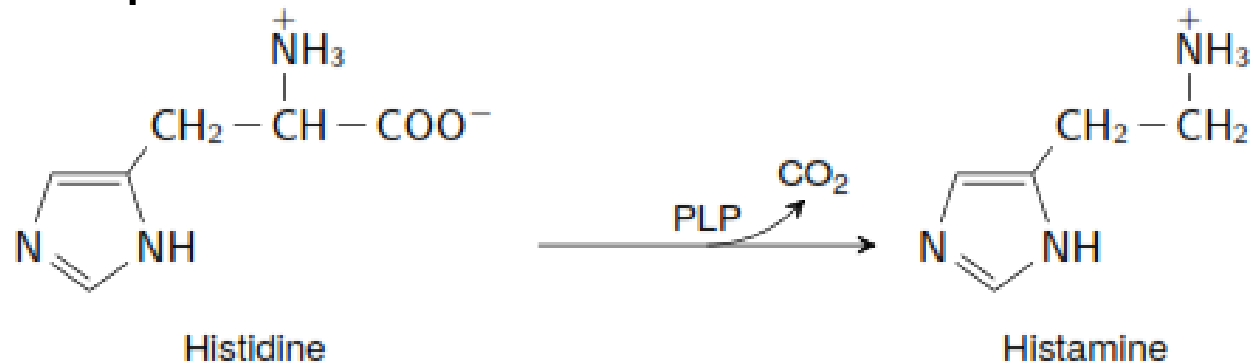
aldehid

karbonsav

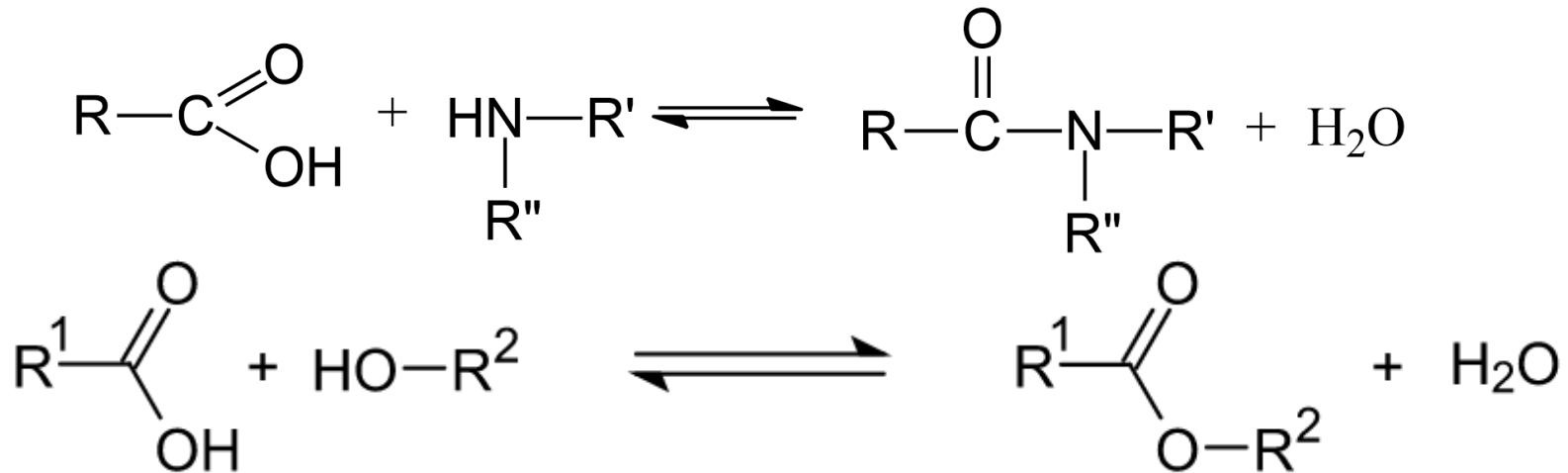


Szerves molekulák – Karbonsavak

- R-COOH, karboxil-csoport
- Savi disszociáció, sóképzés
- Dekarboxilezés



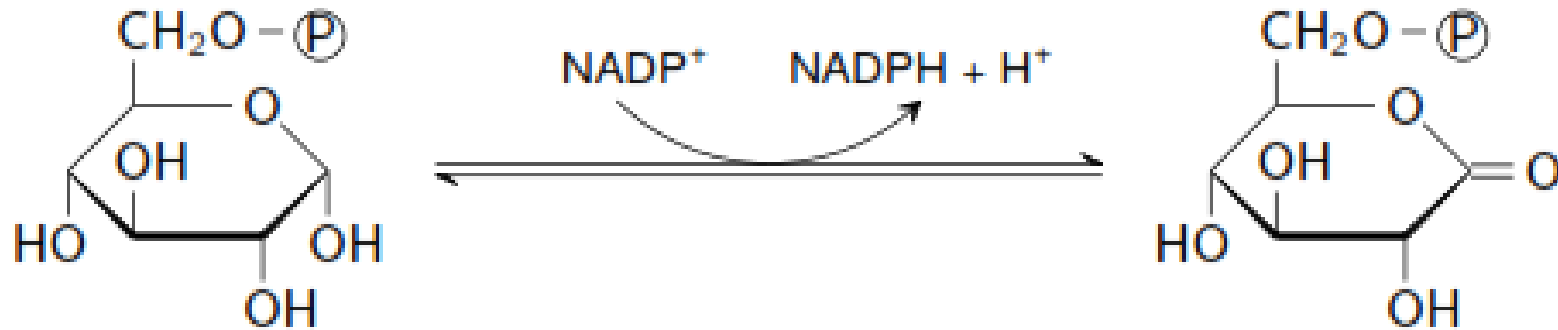
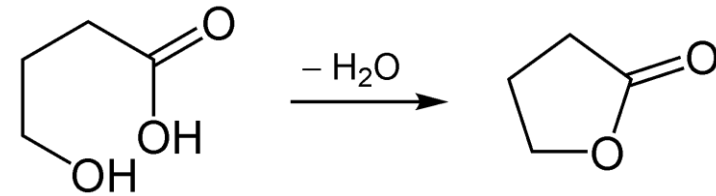
- Redukció
- Nukleofil szubsztitúció - amid- vagy észterképződés



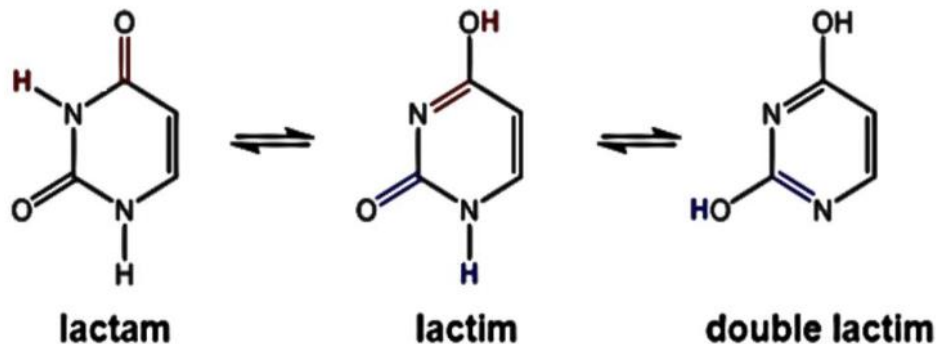
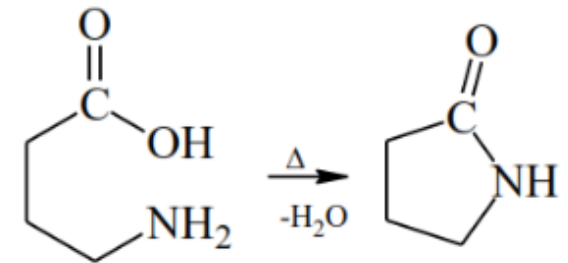
Szerves molekulák - Karbonsavak

Speciális molekulán belüli reakciók:

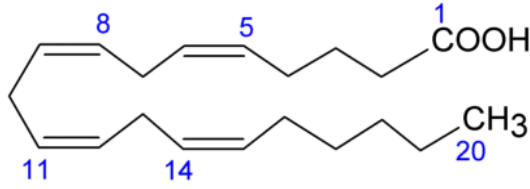
- Laktonképződés (ciklikus észter)



- Laktámképződés (ciklikus amid)



Phospholipids

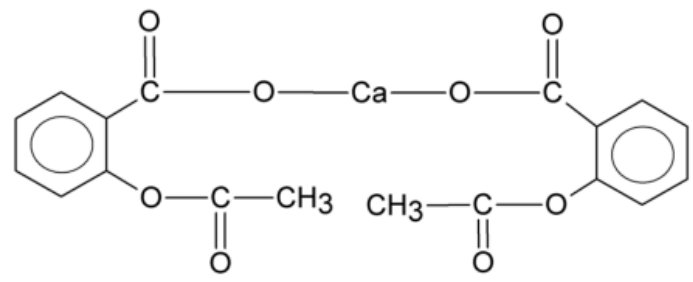


Steroids



Steroids inhibit: Prostaglandins
Thromboxans
Leukotriens

Arachidonate (20:4)

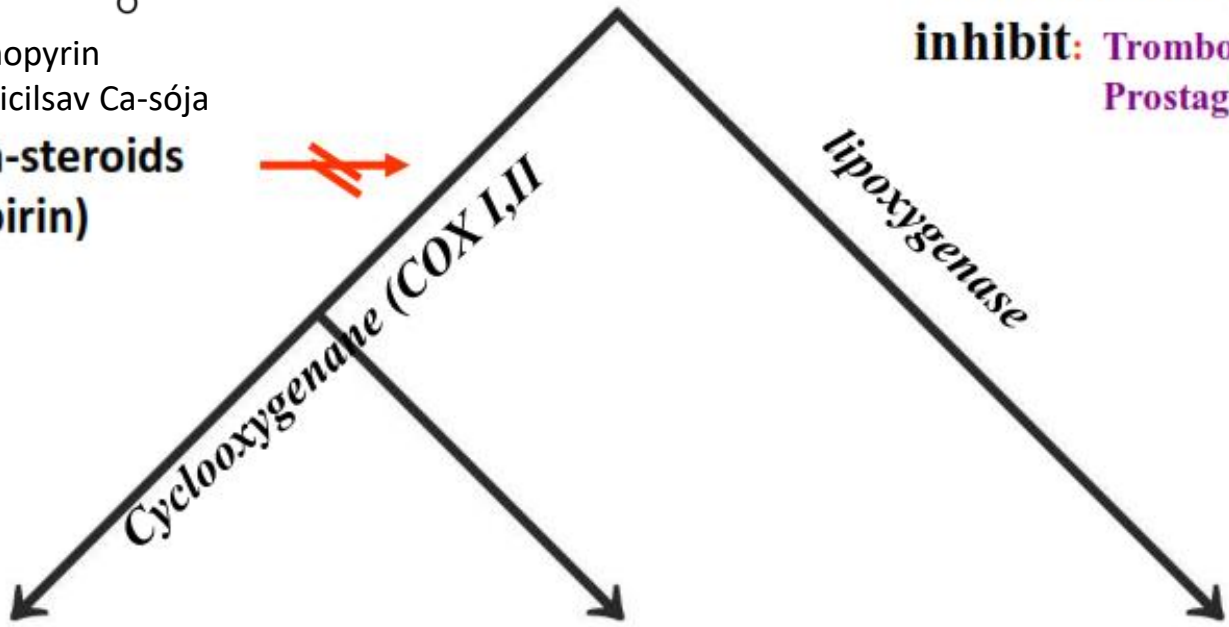


Kalmopyrin
Az acetilszalicilsav Ca-sója

**Non-steroids
(aspirin)**



**Non-steroids (aspirin)
inhibit:** Thromboxans
Prostaglandins



Prostaglandins Thromboxanes Leukotrienes

Szerves molekulák

Aminok: Ammónia-származékok

- Primer aminok $R-NH_2$, primer aminocsoport $-NH_2$
- Szekunder aminok $R-NH-R$, szekunder aminocsoport $-NHR$
- Tercier aminok NR_3 , tercier aminocsoport $-NR_2$
- Kvaterner ammónium sók NR_4^+ , kvaterner ammóniumcsoport $-NR_3^+$

R = alifás vagy aromás aminok

Alkilezés alkilhalogenidekkel

Acilezés amidokká észterekkel, anhidridekkel vagy savhalogenidekkel

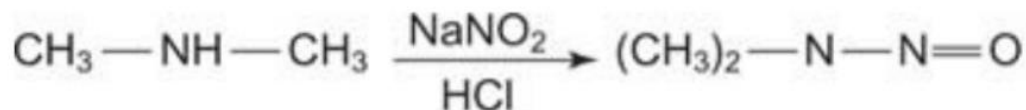
Szerves molekulák

Reakciójuk salétromos savval:

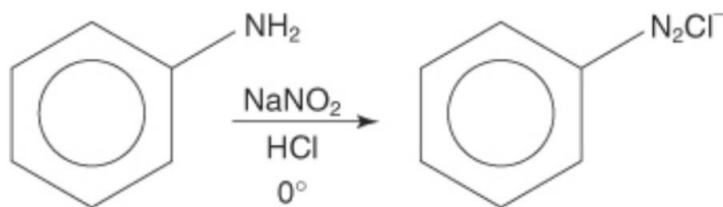
Primer aminokból alkohol és nitrogén gáz keletkezik



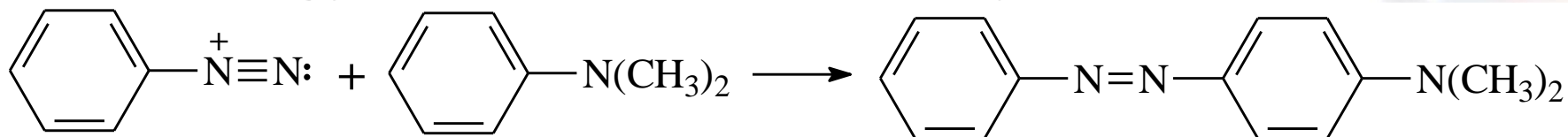
Szekunder aminokból nitrózamin keletkezik, a tercier aminok nem reagálnak

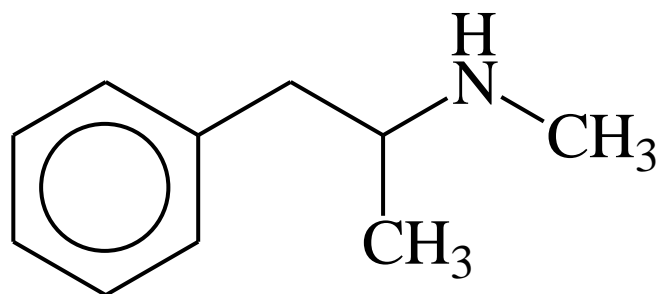
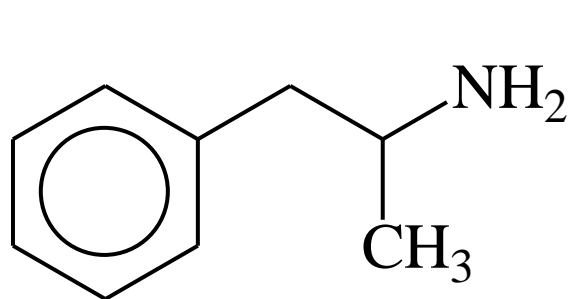
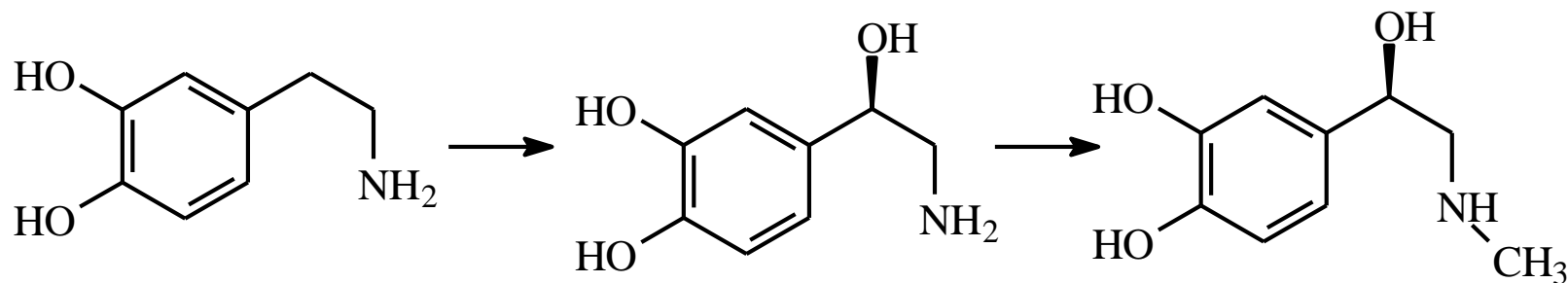
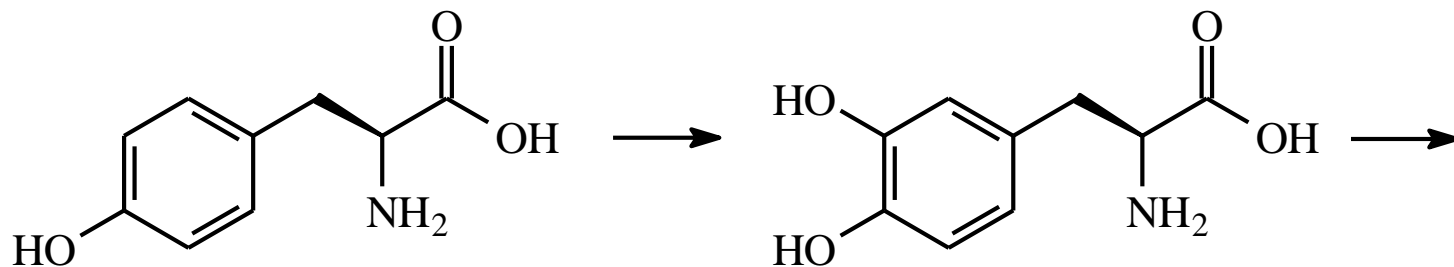
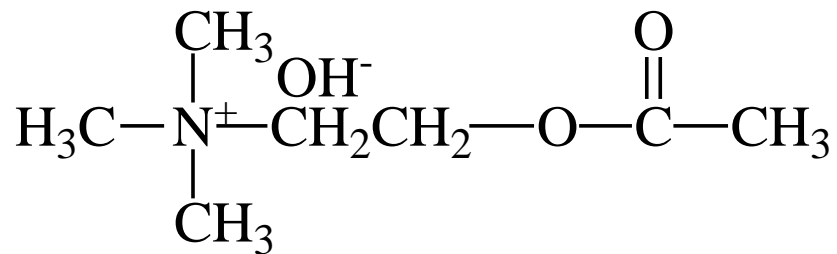
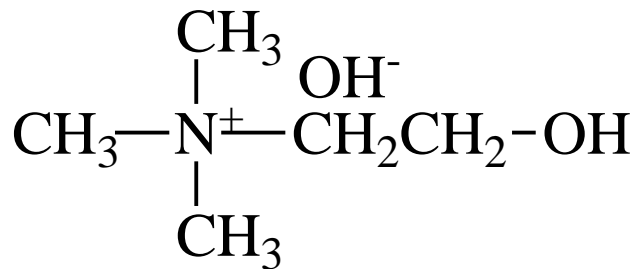


Primer aromás aminokból aril-diazónium-sók keletkeznek (diazotálás)

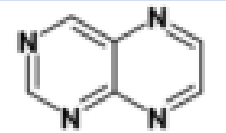


Ha az aril-diazónium-sók reagálnak aromás gyűrűvel, akkor azovegyületek keletkeznek (Azokapcsolás)





Heterociklusos vegyületek: ciklikus kémiai anyagok, melyekben a gyűrűt legalább kétféle elem atomjai alkotják, leggyakrabban O, S, és N szerepel a C- atomok mellett.

NÉV	SZERKEZETI KÉPLET	TULAJDONSÁG	FONTOS RÉSE EZEKNEK
Pirrol		Aromás, gyenge sav, sík 5-tagú gyűrű	Porfirin, hem, B12, bilirubin, citokrómok
Pirrolidin		Telített, gyenge bázis	Nikotin, prolin
		Pirrol+benzolgyűrű, aromás gyenge sav	Triptofán, szerotonin, triptamin, szkatol
		Aromás, gyenge bázis, sík 6-tagú gyűrű	Nikotin, B6, B3, Nikotinsav, NAD ⁺
Pirimidin		Aromás, gyenge bázis	B1, a DNS/RNS bázisai (C,T,U), barbiturátok
		Aromás, amfoter, 5-tagú gyűrű	Hisztidin, hisztamin
Purin		Pirimidin+imidazolgyűrű, aromás, amfoter	A DNS/RNS(A,G) bázisai, húgysav, koffein
		Aromás, gyenge bázis	B2, folsav, metotrexát

IZOMEREK

Racém elegy:
két enantiomer azonos
mennyiségben van jelen

KONSTITÚCIÓS IZOMEREK

(Szerkezeti izomerek)

- Eltér az atomok kapcsolódási sorrendje
- Eltérő szerkezeti képlet, csak az összegképlet azonos
- Általában egymásba NEM átalakíthatóak
(Kivétel: gyűrűs-nyílt formája a cukroknak, vinil-alkohol átrendeződése acetaldehiddé)
- Eltérő kémiai/fizikai tulajdonságok

Funkciós izomerek

Lánc izomerek

Helyzeti izomerek

Vegyérték izomerek

Tautomerek (oxo-enol izomerek)

SZTEREOIZOMEREK

Azonos szerkezet (konstitúció), eltérő térbeli elrendeződés (konformáció)

KONFORMÁCIÓS IZOMEREK

- Eltérő térbeli elrendeződés σ kötés körüli forgás miatt
- Gyűrűs molekulákban részleges rotáció, a szubsztituensek helyzete ekvatorálisan stabilabb
- MINDIG átalakíthatóak egymásba
- Mindig a különböző izomerek keveréke

Nyitott vs Fedő

Szék vs Kád

KONFIGURÁCIÓS IZOMEREK

GEOMETRIAI IZOMEREK

- Specifikus referencia síkot határoz meg a molekulán belül egy kettős kötés vagy gyűrűs szerkezet
- Egymásba NEM átalakíthatóak
- Eltérő kémiai/fizikai tulajdonságok

Cisz (E) Transz (Z)

OPTIKAI IZOMEREK

1 vagy több királis C atom

ENANTIOMEREK

- 1 vagy több királis C atom és mindegyikre tükrözhető a molekula
- Egymással fedésbe nem hozható tükörképek
- Egymásba NEM átalakíthatóak
- Azonos kémiai/fizikai tulajdonságok, kizárólag apolarizált fény elforgatási irányában térnek el

DIASZTEREOMEREK

- 1 vagy több királis C atom, DE NEM mindegyikre nézve tükörképek, csak 1 vagy 2 C esetében
- Azonos kémiai tulajdonságok, eltérő fizikai tulajdonságok az eltérő kristályszerkezet miatt
- Epimerek: olyan diasztereomerek, melyek a min. 3-ból csupán egy királis C atom körüli térbeli elrendezésben különböznek

KONSTITÚCIÓ:

az atomok kapcsolódási sorrendje

KONFORMÁCIÓ:

egy molekula térbeli elrendeződése

KONFIGURÁCIÓ:

atomok/funkciós csoportok térbeli elrendeződése egy adott atom körül

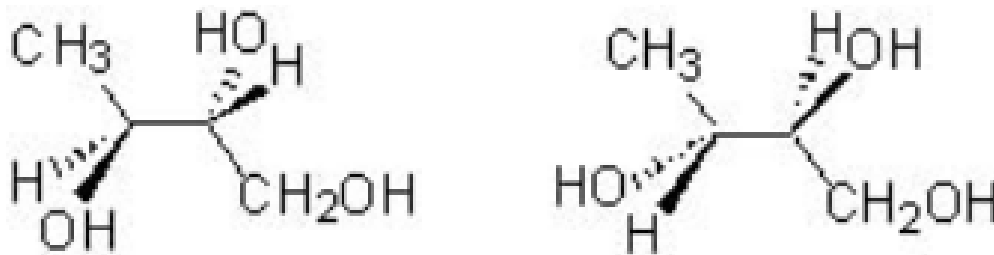
Kérdés

Mely alábbi fizikai tulajdonságban különbözik egymástól egy enantiomer pár két tagja?

- a. oldhatóság etanolban
- b. polarizált fény elforgatási iránya
- c. forrás- és olvadáspont
- d. törésmutató

Kérdés

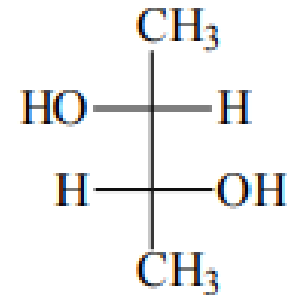
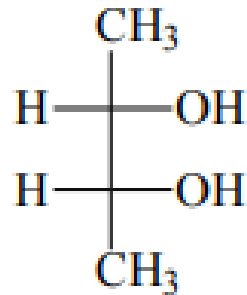
Az alábbi két molekula milyen viszonyban áll egymással?



- a. konstitúciós IZOMEREK
- b. enantiomerek
- c. diasztereomerek
- d. azonos molekulák

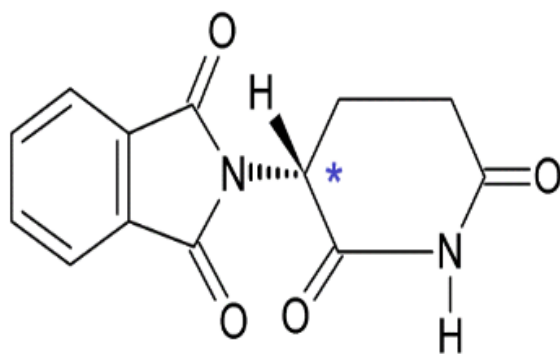
Kérdés

Az alábbi két molekula milyen viszonyban áll egymással?

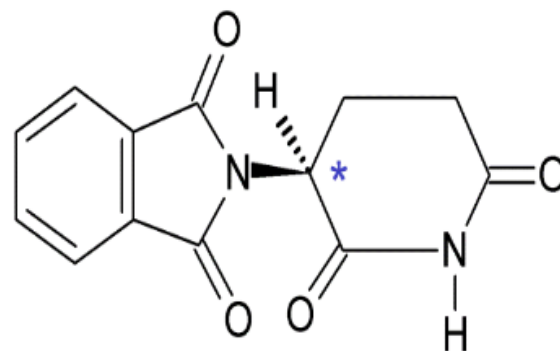


- (A) enantiomerek
- (B) diasztereomerek
- (C) szerkezeti IZOMEREK
- (D) azonos molekulák
- (E) egyik sem

A Contergan-botrány



R(+)-Thalidomid=R(+)-Contergan



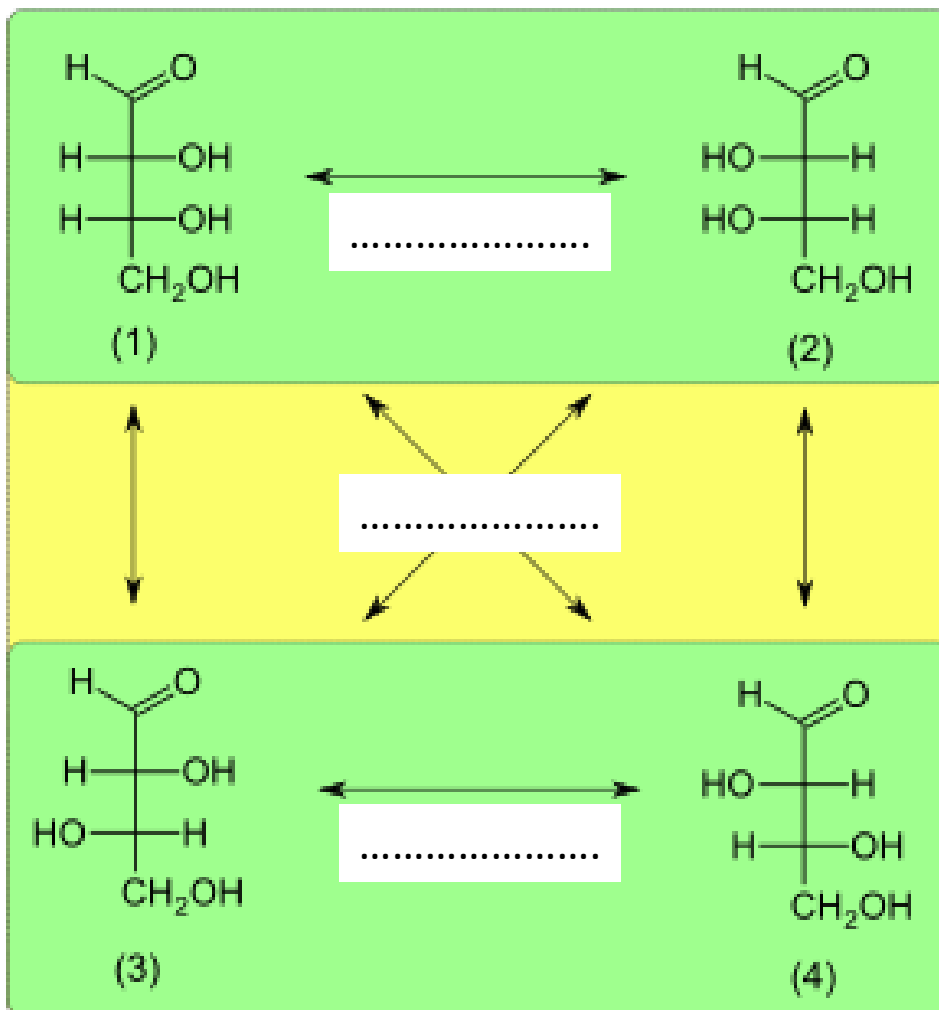
S(-)-Thalidomid=S(-)-Contergan

A thalidomid Nyugat-Németországban 1957-ben került piacra Contergan néven. Elsősorban nyugtató és altató gyógyszerként, később azonban recept nélkül kapható hányinger elleni szerként is terhes nőknek a reggeli rosszullétek enyhítésére. A következő évtől több ezer gyermek született végtag fejlődési rendellenességgel (phocomelia).

A thalidomid racém elegyként került forgalomba: az R(+)-thalidomid enantiomer a bioaktív vegyület a kívánt hatással, míg az S(-)-thalidomid enantiomer okozza a súlyos teratogén mellékhatásokat. Bár az enantiomereket szét lehetne választani egymástól, és csak az R-enantiomert forgalmazni, a probléma így sem oldható meg, mivel az emberi szervezetben (ismeretlen mechanizmussal) átalakulnak egymásba, így a teratogén forma folyamatosan kimutatható marad. 1961-ben visszavonták a piacról.

Későbbi vizsgálatok kapcsán ma újra használatos bizonyos rákos megbetegedések (myeloma multiplex) és lepra kezelésére.

Kérdés

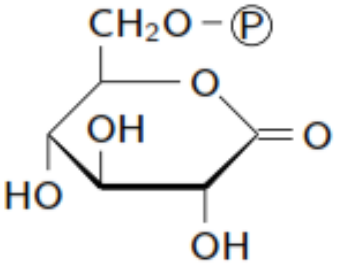
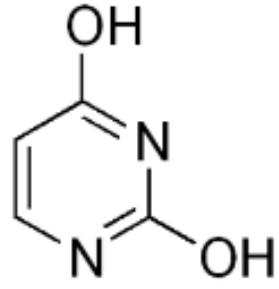
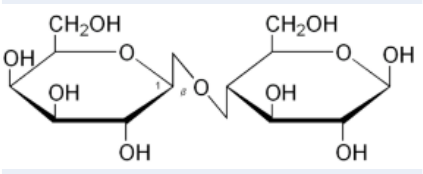
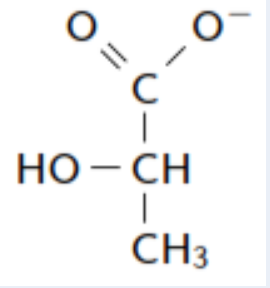

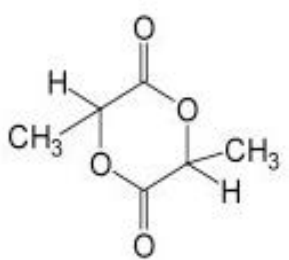
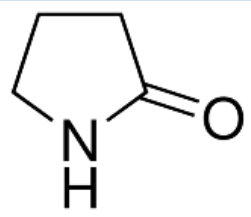


A laktám tautomerje
-N=C-OH csoporttal

Keressünk párokat!

Gyűrűs molekulán
belüli észter

Tejcukor

	A	B	C	D	E
1	LAKTÁZ		LAKTÁM		LAKTID
2			Enzim	LAKTON	
3	LAKTÁT	LAKTÓZ		LAKTIM	

Gyűrűs molekulán
belüli amid

A tejsav sója

Gyűrűs molekulán
belüli diészter

A tejcukor
bontó enzime

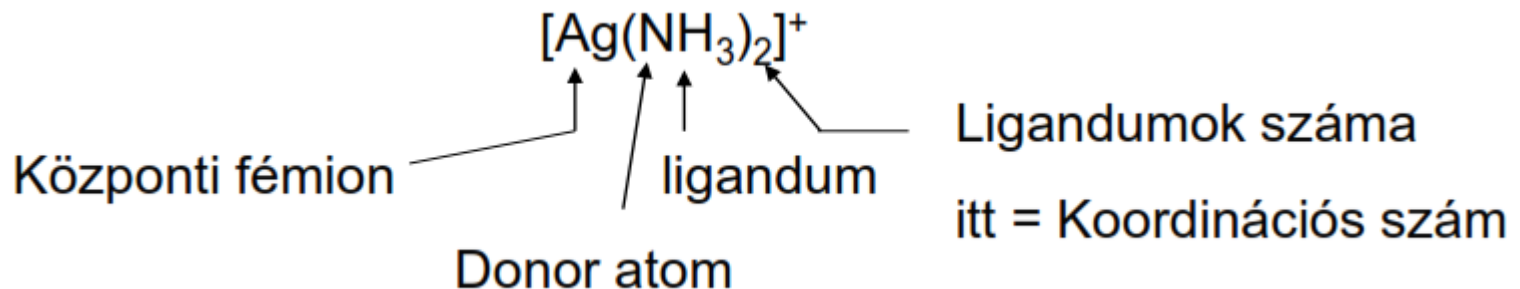
Komplexek

Definíció: Vegyületek, melyekben egy fém atomot vagy iont (központi fém) negatív töltésű részecskék vagy semleges molekulák (ligandok) vesznek körül.

Minden ligand rendelkezik nemkötő elektronpárral (Lewis bázis), melyet a fém atom vagy ion (Lewis sav) szabad elektronpályájára átad, ezáltal létrehozva a koordinatív vagy datív kötést.

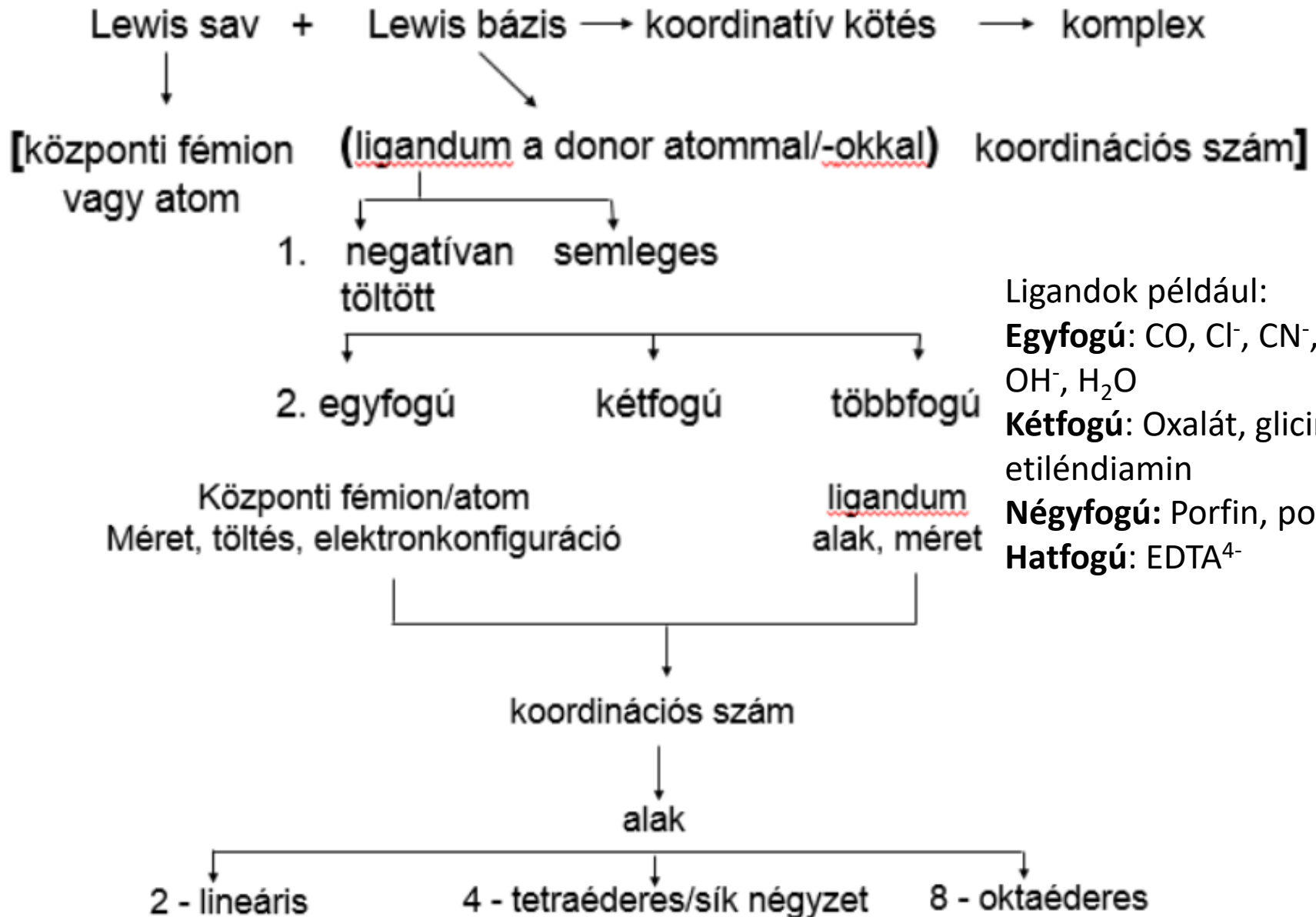
Koordinációs szám: a donor atomok ill. a datív kötések száma

Kelátorok: olyan ligandumok, melyek legalább 2 koordinatív kötést képesek kialakítani ugyanazzal a fémmel



Összefoglalás

Komplexek



Ligandok például:

Egyfogú: CO, Cl⁻, CN⁻, NH₃, OH⁻, H₂O

Kétfogú: Oxalát, glicin, etiléndiamin

Négyfogú: Porfin, porfirin

Hatfogú: EDTA⁴⁻

Kérdés

Az alábbiak közül melyik állítás igaz?

- A. A hemoglobin az oxigén szállításában vesz részt.
- B. A mioglobin az oxigén raktározásában vesz részt
- C. A szénmonoxidnak nagyobb az affinitása a hemoglobinhoz az oxigénhez képest
- D. A, B és C
- E. A és C

Kérdés

Mely fehérje negyedleges szerkezete tartalmaz 2 alfa és 2 béta láncot?

- A. Anyai hemoglobin
- B. Mioglobin
- C. Immunglobulin
- D. Magzati hemoglobin

Kérdés

Mely fehérje negyedleges szerkezete tartalmaz 2 alfa és 2 gamma láncot?

- A. Anyai hemoglobin
- B. Mioglobin
- C. Immunglobulin
- D. Magzati hemoglobin

Kérdés

Melyiknek a legnagyobb az oxigénhez való affinitása?

- A. Anyai hemoglobin 2,3-biszfoszfoglicerát nélkül
- B. Mioglobin
- C. Anyai hemoglobin 2,3-biszfoszfoglicerát jelenlétében
- D. Magzati hemoglobin 2,3-biszfoszfoglicerát jelenlétében

Kérdés

Milyen típusú függvénnyel (görbével) írható le az oxigén kötődése a hemoglobinhoz?

- A. Egyenes
- B. Sigmoid
- C. Hiperbola
- D. Semmilyen

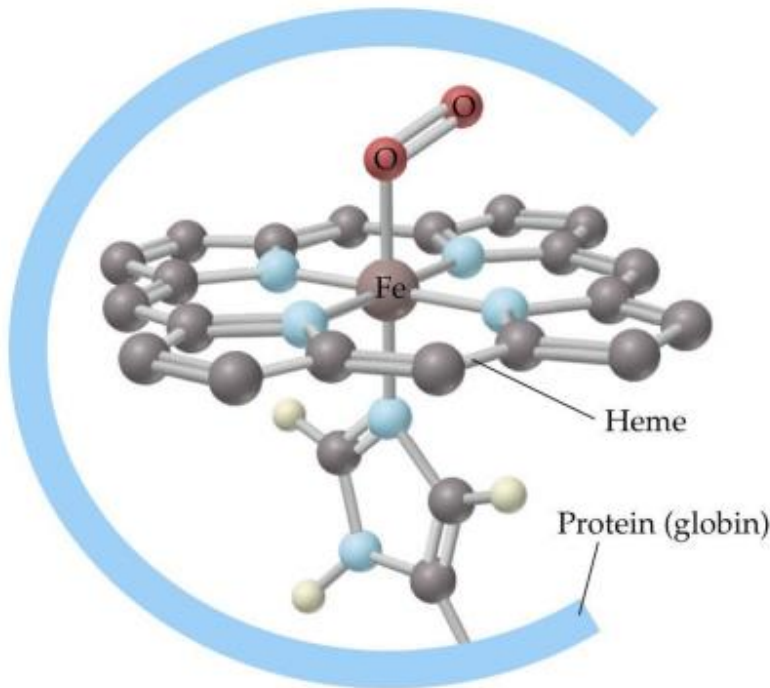
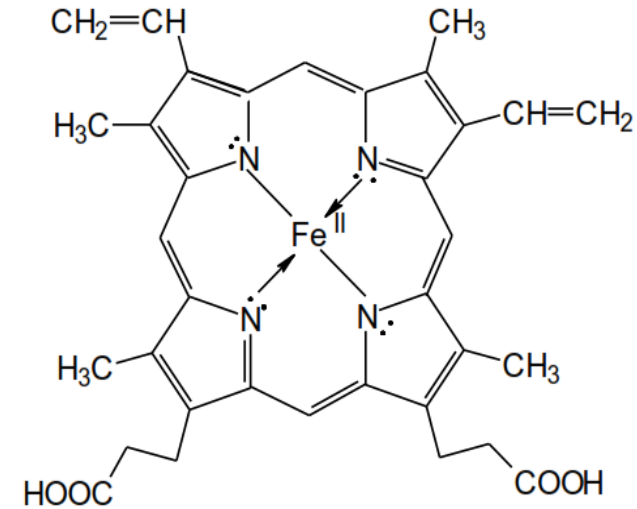
Kérdés

Milyen típusú függvénnyel (görbével) írható le az oxigén kötődése a mioglobinhoz?

- A. Egyenes
- B. Sigmoid
- C. Hiperbola
- D. Semmilyen

Hemoglobin, mioglobin

Porfirin: sík, természetes kelátképző, négyfogú ligandum; vassal (Fe^{2+}) képzett komplexét hemnek nevezzük, például a fenti globin fehérjékben.



Koordinációs szám: 6

Ligandumok: a sík, négyfogú porfirin, a globin fehérje (His) és az oxigénmolekula

Geometria: oktaéderes

Hemoglobin: 4 globinlánc, 4 hem, 4 O_2

Mioglobin: 1 globinlánc, 1 hem, 1 O_2

Kérdés

Az alábbi állítások közül melyik írja le megfelelően az oxigén kötődését a hemoglobinhoz?

- A. Mind a négy oxigén ugyanolyan könnyen kötődik.
- B. Az első oxigén molekula kötődése elősegíti a többi három kötődését.
- C. Az első oxigén molekula kötődése nehezíti a többi három kötődését.
- D. Az első oxigén molekula kötődése nem befolyásolja a többi három kötődését.
- E. Minden sikeresen kötődő oxigén molekula nehezíti a következő oxigén kötődését.

Kérdés

Az alábbi esetek közül melyiknél köt meg kevesebb oxigént a hemoglobin?

A. Ha a pH 7,0-ről 7,2-re nő

B. Ha az oxigén parciális nyomása 500 Hgmm-ről 1000 Hgmm-re nő

C. Ha a széndioxid koncentrációja nő

D. Ha eltávolítjuk a 2,3-BPG-ot

E. Egyik sem

Kérdés

Az alábbiak közül melyik található a vörös izomban és áll egyetlen polipeptid láncból egy hem prosztetikus csoporttal?

- A. Anyai hemoglobin
- B. Mioglobin
- C. Immunglobulin
- D. Magzati hemoglobin

Hemoglobin, mioglobin

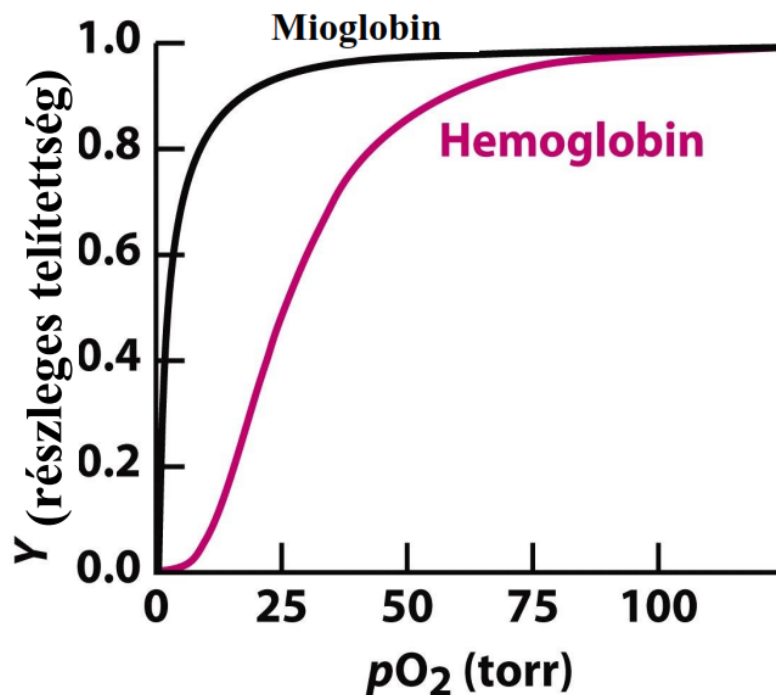
Hemoglobin szállítja a vérgázokat a vvt-kben.

Mioglobin szállítja és tárolja az oxigént az izomsejtekben.

Mioglobin és hemoglobin oxigénkötésének összehasonlítása

Bár az oxigén-kötőhelyek szerkezete nagyon hasonló, az oxigén-affinitás lényegesen eltérő.

Ezt részben a kooperatív oxigén-kötődés, részben a 2,3BPG (mint heterotróp allosztérikus modulátor) általi szabályozás okozza.

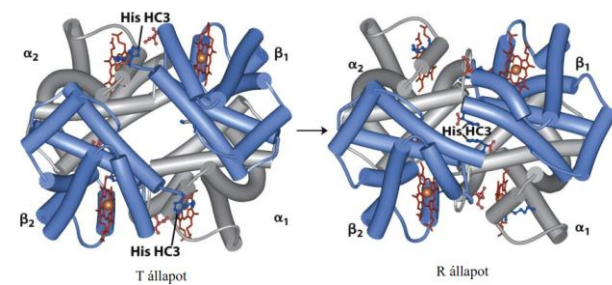


A hemoglobin alegységei az eltérő fejlődési periódusokban is különbözőek, és így az affinitásuk is az oxigénhez.

Felnőtt: $\alpha_2\beta_2$, magzati: $\alpha_2\gamma_2$, embrionális: $\alpha_2\varepsilon_2$

A hemoglobin az oxigént **kooperatív mechanizmussal** köti:

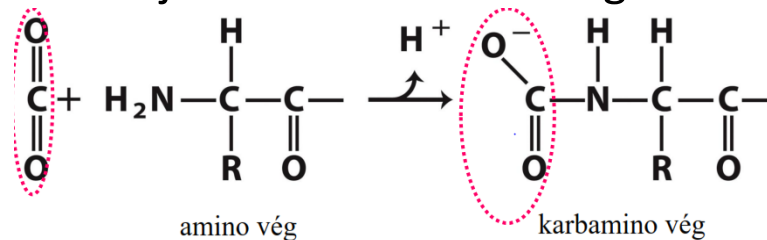
Az első O₂-molekula megkötődése alosztérikus konformációváltozást indukál, így az oxigént még nem kötő hem csoportok oxigén iránti affinitása megnő.



Az O₂-kötés következtében a hemoglobin ún. **T-állapotból R-állapotba** kerül.

Tehát az oxigén egy **homotróp alosztérikus aktiváló** anyag a hemoglobin esetében.

A CO₂ karbamát-csoport formájában kötődik a hemoglobinhoz és stabilizálja a T-állapotot.

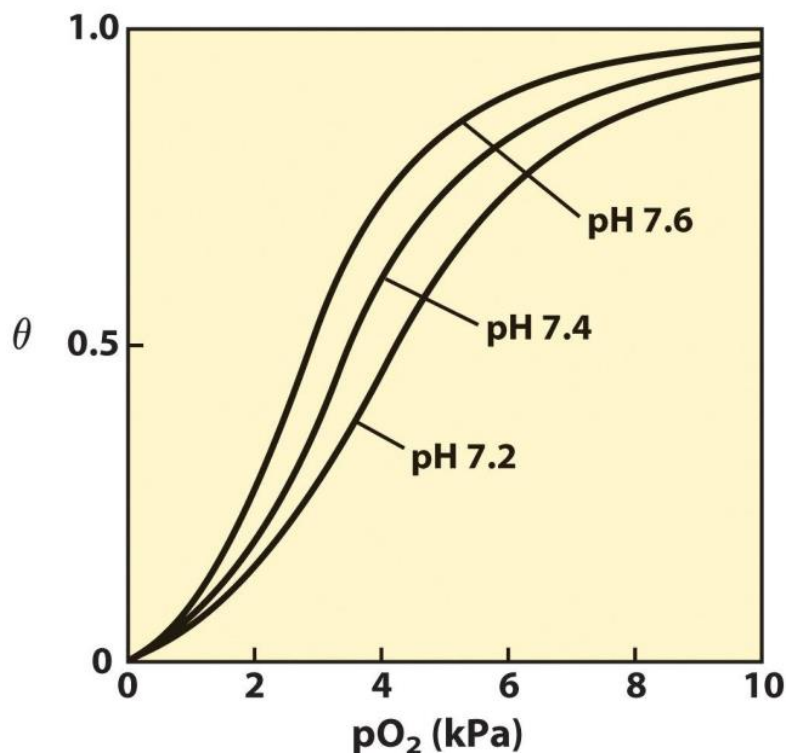


Heterotróp alosztérikus modulátora a 2,3-BPG. Ha a hemoglobin T-formájához (deoxi-hemoglobin) kötődik, akkor azt stabilizálja és nehezíti az átalakulását a nagyobb oxigén-affinitású R-formává. Ha a hemoglobin 2,3-BPG-t köt, akkor képes az O₂-t alacsonyabb parciális nyomáson is leadni. A 2,3-BPG az ún. Rapoport-Luebering ciklusban (glikolízishez kapcsolódó útvonal) képződik 1,3-BPG-ből, a BPG-mutáz enzim segítségével. A 2,3-BPG koncentráció növekedése segíti például a magas hegységekben az alkalmazkodást. Ha a vérben az O₂-telítettség csökken, akkor csökken a perifériás szövetek O₂-ellátása is, de a szövetek O₂-igénye továbbra is azonos. Tehát a hemoglobin oxigénaffinitásának csökkennie kell, hogy a perifériás szövetek ellátása továbbra is megfelelő maradjon.

Kérdés

Hogyan nevezzük azt a jelenséget, amikor a szövetekben az alacsonyabb pH hatására a hemoglobin leadja az oxigént?

- A. Allosztérikus hatás
- B. ELISA
- C. Bohr effektus
- D. Western blot
- E. B és D



A **Bohr-hatás** írja le hogyan csökken a hemoglobin O_2 iránti affinitása, ha a pH csökken vagy a CO_2 koncentráció növekszik. A kooperatív O_2 -kötődéssel és a 2,3-BPG hatásával együtt ezek a tulajdonságok teszik lehetővé a hemoglobin optimális működését mint oxigén-szállító fehérje.

Az oxigénkötési görbe **jobbra tolódik** a vízszintes tengelyen ha:

- a hőmérséklet nő
- a pH csökken
- a 2,3-BPG koncentrációja nő a vvt-ben
- a CO_2 koncentrációja nő

A jobbra tolódás következtében a hemoglobin könnyebben adja le az oxigént.

Pl. izommunka esetén sok O_2 szükséges a kontrakcióhoz. Az izom az energiát részben hővé alakítja, így a hőmérséklet nő a működő izomban. Emellett laktát termelődik, így a pH csökken. A fokozott metabolizmus következtében több CO_2 is termelődik. Így lokálisan az izom több oxigént képes felvenni a vérből.

Az oxigénkötési görbe **balra tolódik** az vízszintes tengelyen ha:

- a hőmérséklet csökken
- a pH nő
- a 2,3-BPG koncentrációja csökken a vvt-ben
- a CO_2 koncentrációja csökken

A balra tolódás következtében a hemoglobin erősebben köti az oxigént.

Pl. szív-műtétek során a beteget lehűtik, hogy az oxigén-szaturációja a lehető legmagasabb legyen.

Kérdés

Az alábbiak közül melyik esetben a legnagyobb a hemoglobin oxigénhez való affinitása?

- A. Ha a pH alacsony
- B. Ha a szénmonoxid szintje magas
- C. Magas hegyekben
- D. Ha a 2,3-biszfoszfoglicerát szintje alacsony



Köszönöm a figyelmet!

