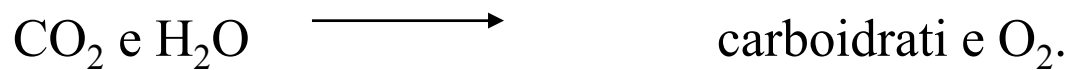


FOTOSINTESI

La fotosintesi è il processo con il quale le piante sintetizzano composti organici da materiali inorganici in presenza di luce solare.

Il **principale meccanismo chimico** è la conversione di

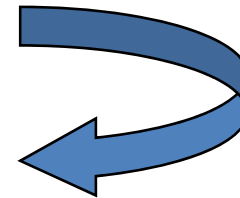


La reazione può essere schematizzata:



I **carboidrati** formati contengono più energia rispetto ai prodotti di partenza CO_2 e H_2O

L'input solare consente la conversione di composti semplici e poveri di energia in composti organizzati in strutture complesse, ricchi di energia.



Alla base di tutta la complessa serie di reazioni troviamo la scissione dell'acqua nei suoi componenti.

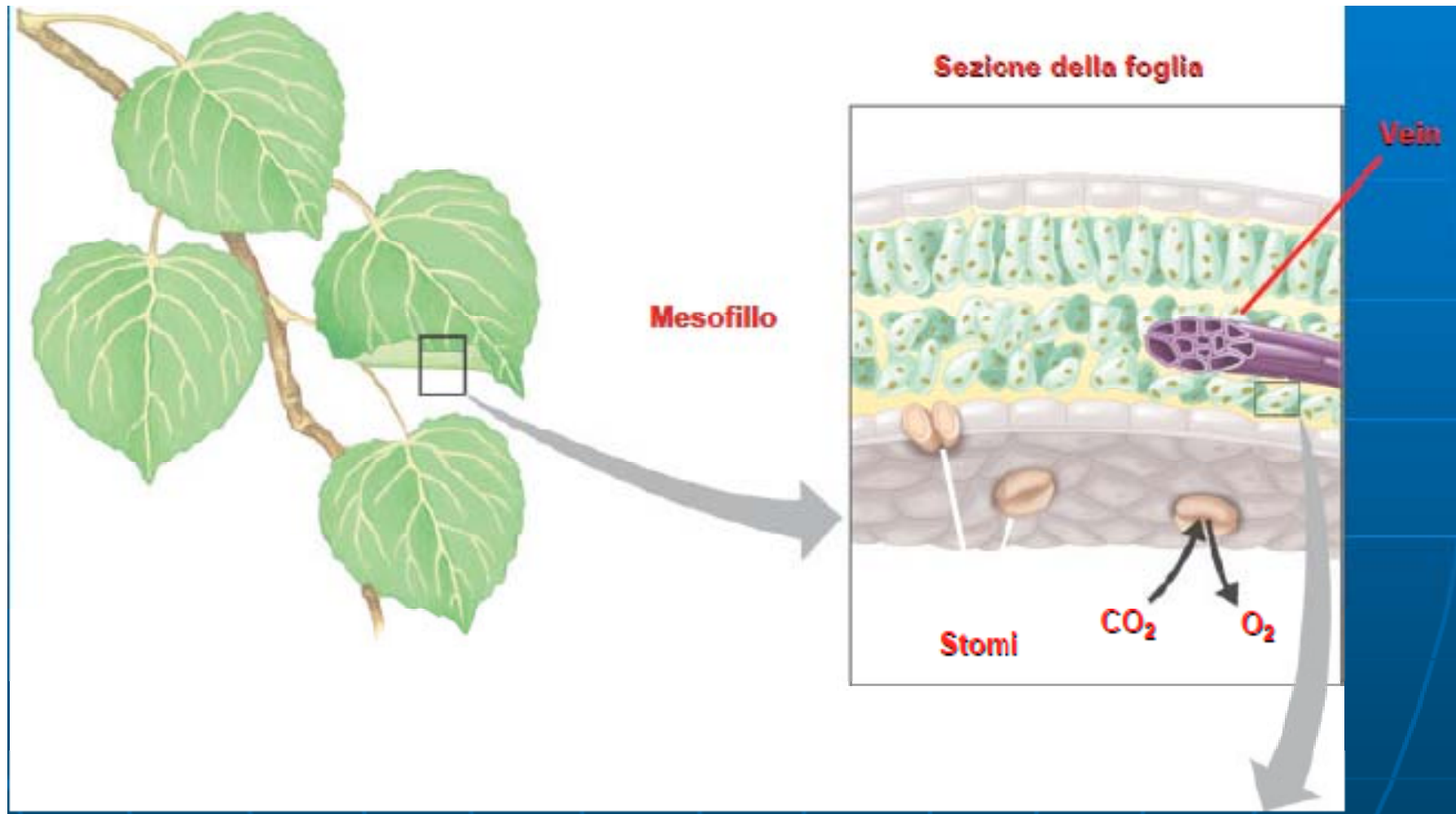


- L'ossigeno viene liberato sotto forma di gas O_2
- L'idrogeno sotto forma di ioni H^+ ed elettroni

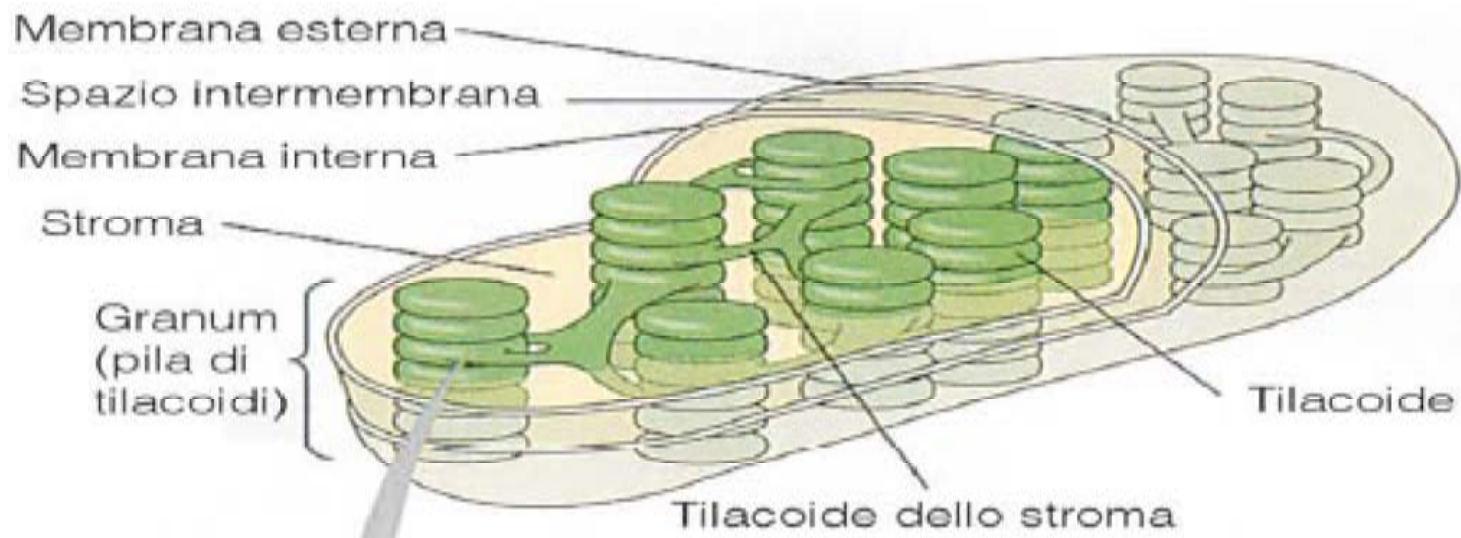
L'acqua è una molecola stabile.

Attraverso la **fotolisi = scissione per mezzo della luce**

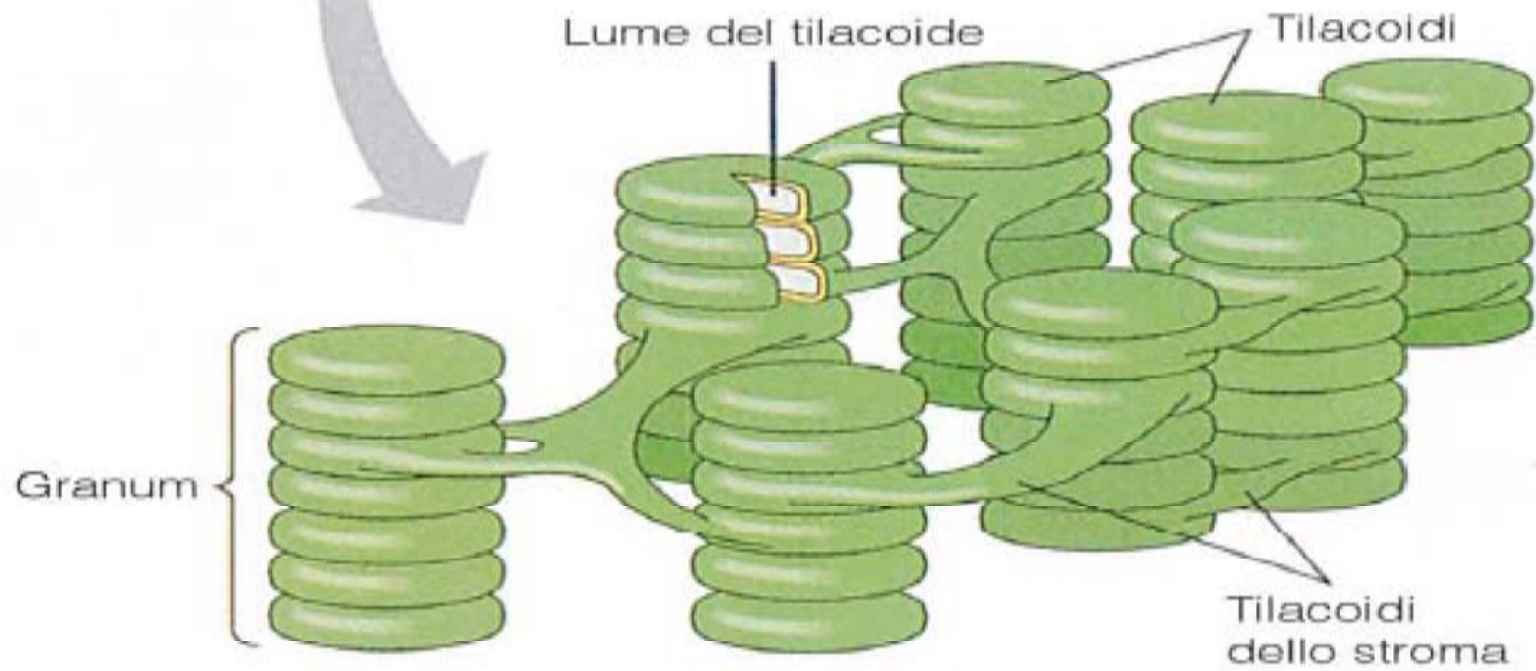
***L'ENERGIA RADIANTE VIENE CONVERTITA
IN ENERGIA CHIMICA.***



La foglia è la sede della fotosintesi



(b) Disegno schematico di un cloroplasto



E' possibile dividere il processo in 2 fasi:

1. Fase luminosa = fasi fotochimiche:

trasferimento di elettroni (e^-) lungo una sequenza di molecole che portano

- *Sintesi di NADPH = potere riducente*
- *Formazione di ATP*

avvengono all'interno dei tilacoidi (**lume**)

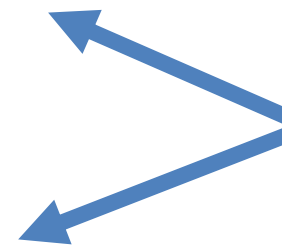
2. Fase oscura = insieme di reazioni biochimiche

attraverso le quali la CO_2 viene incorporata nei

carboidrati e in cui viene utilizzato il NADPH

Avvengono fuori della membrana tilacoidale , nello

stroma,



Le 2 fasi
non
avvengono

in tempi
diversi

La radiazione luminosa è costituita da fotoni, in grado di colpire i pigmenti fotosintetici e di eccitare gli elettroni ad un livello energetico più alto

(teoria quantistica).

Ogni fotone possiede una certa quantità di energia = quanto

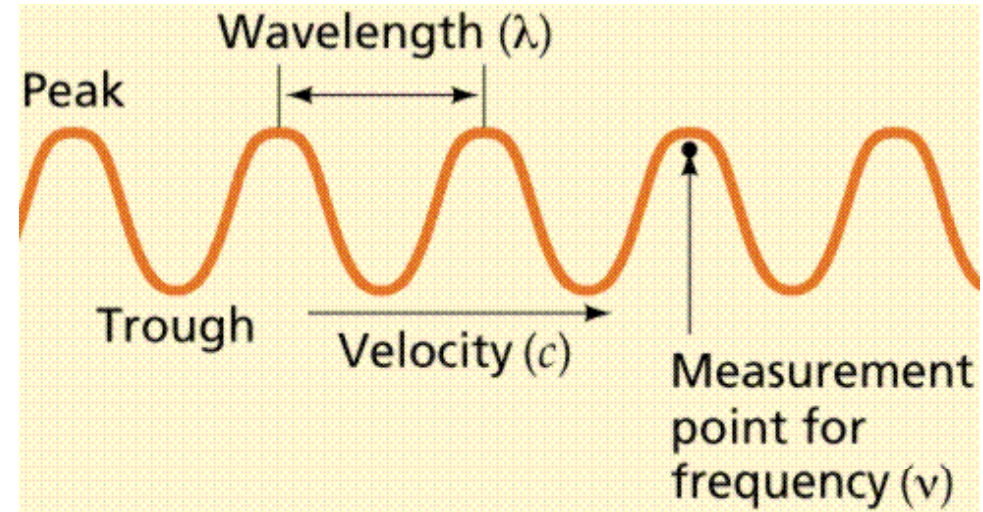
**Il contenuto energetico della luce non è continuo
ma è liberato in pacchetti energetici = quanti**

La luce ha anche propagazione di tipo ondulatorio ed è dotata di una lunghezza d'onda caratteristica, dalla quale dipende la quantità di energia trasportata

(teoria ondulatoria).

L'onda è caratterizzata da una

- λ = lunghezza d'onda = distanza fra 2 picchi successivi
- ν = frequenza = numero di picchi d'onda che intercorrono in un determinato intervallo di tempo



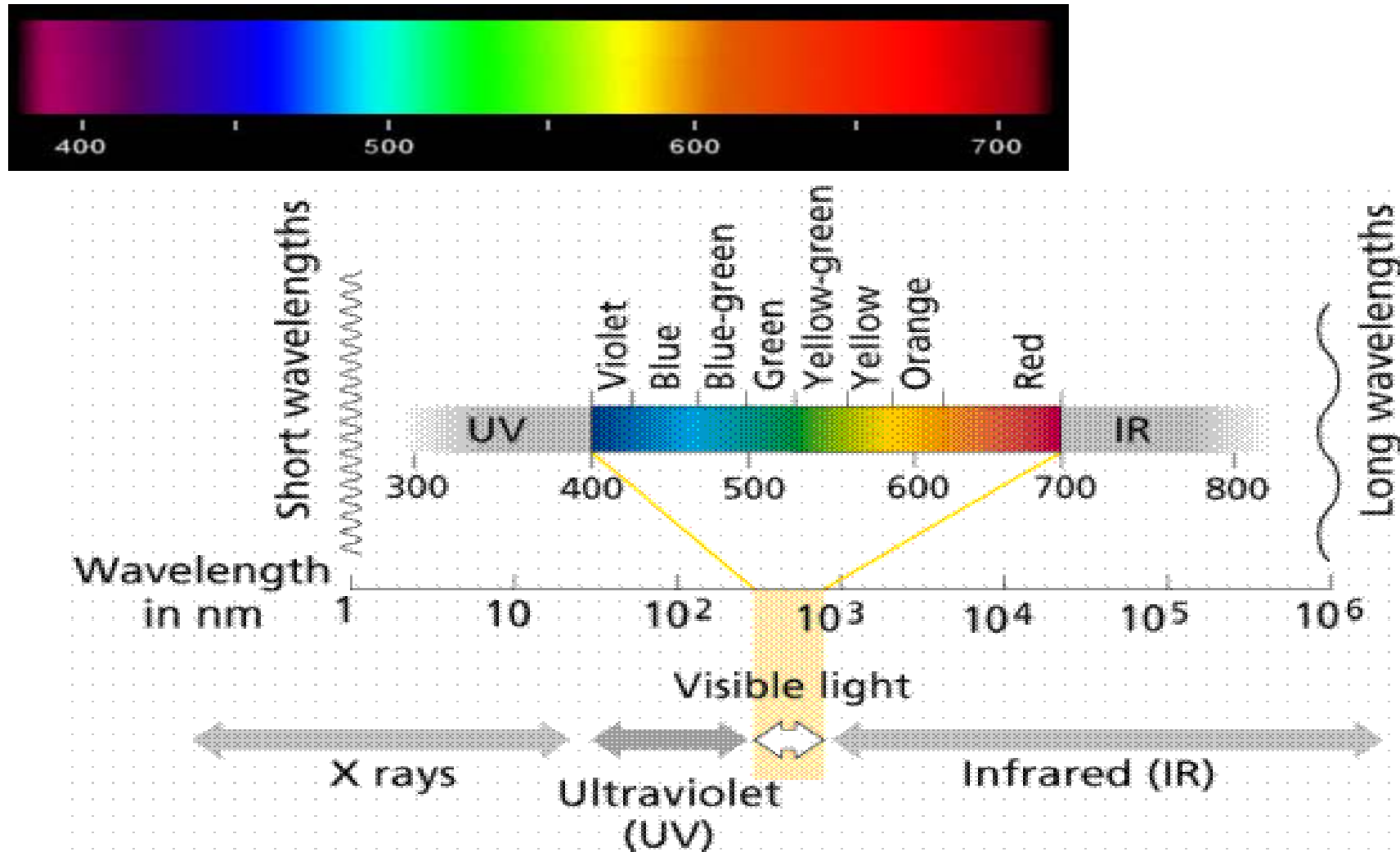
L'energia del fotone è inversamente proporzionale alla λ :



L'energia va diminuendo all'aumentare della lunghezza d'onda

Ogni composto ha un suo **spettro di assorbimento** = *capacità di assorbire luce ad una determinata λ in funzione della sua struttura atomica.*

La regione di luce visibile dello spettro è quella che possiamo percepire
è compresa fra la

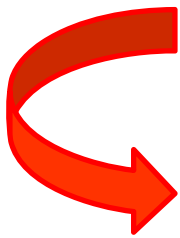


La nostra atmosfera è trasparente alla luce visibile

La luce visibile presenta la

maggior abbondanza delle radiazioni luminose

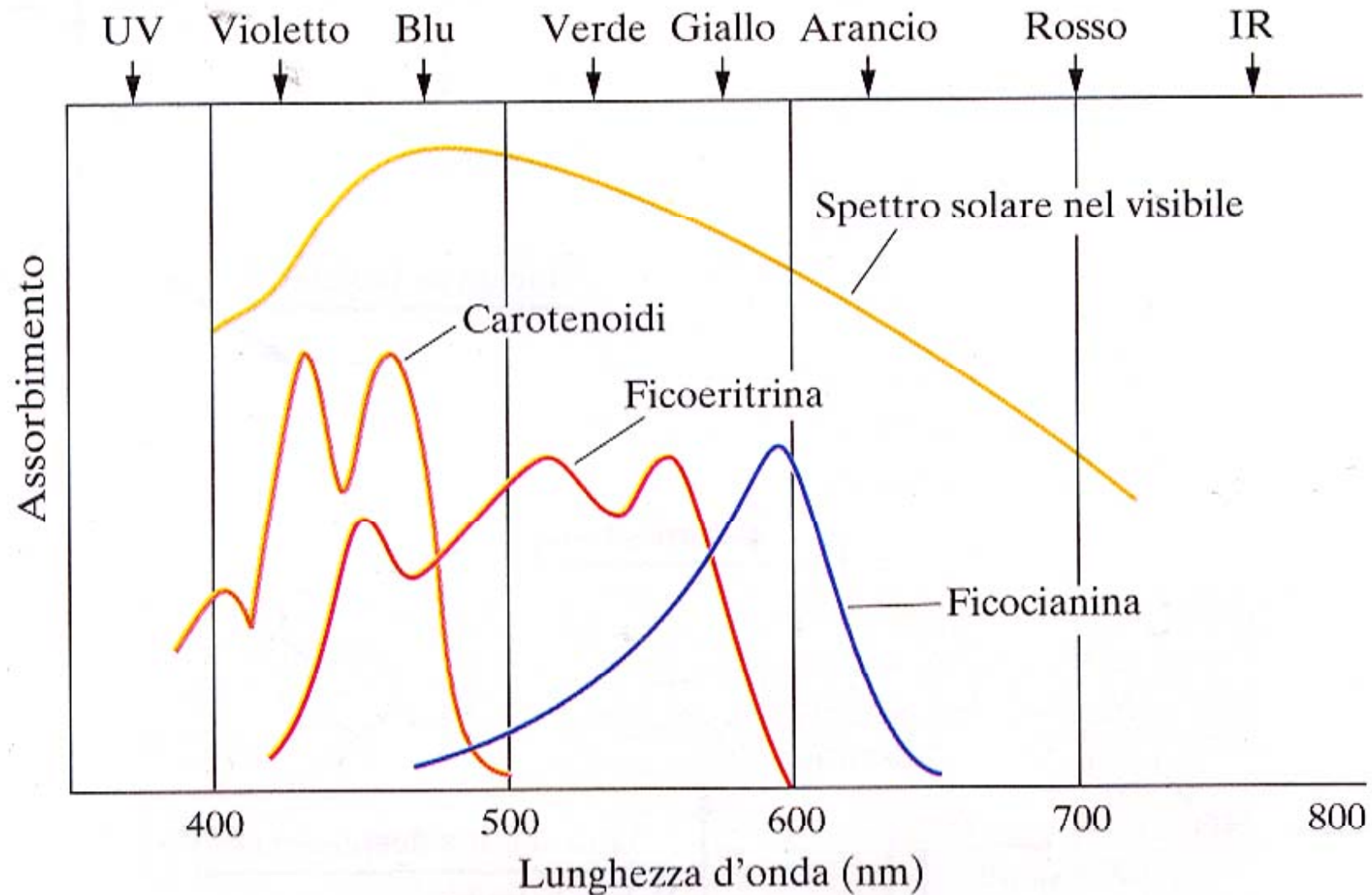
rispetto a tutte le altre



la fotosintesi utilizza la luce visibile

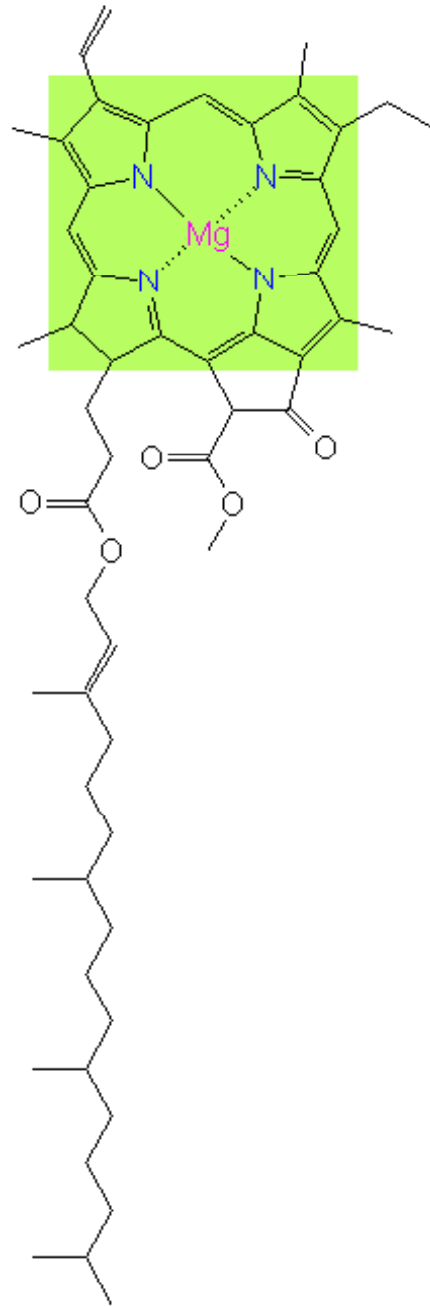
- Le radiazioni a lunghezza d'onda più grande di quelle del **rosso (oltre 750 nm)** hanno scarsa energia, quelle a lunghezza d'onda minore della luce **viola (sotto i 400 nm)** ne hanno troppa e, se assorbite, degraderebbero rapidamente molte molecole biologiche.

(B) Altri pigmenti fotosintetici



La **clorofilla** assorbe luce nelle regioni blu e rossa dello spettro, appare verde in quanto riflette la luce verde (550 nm)

La clorofilla



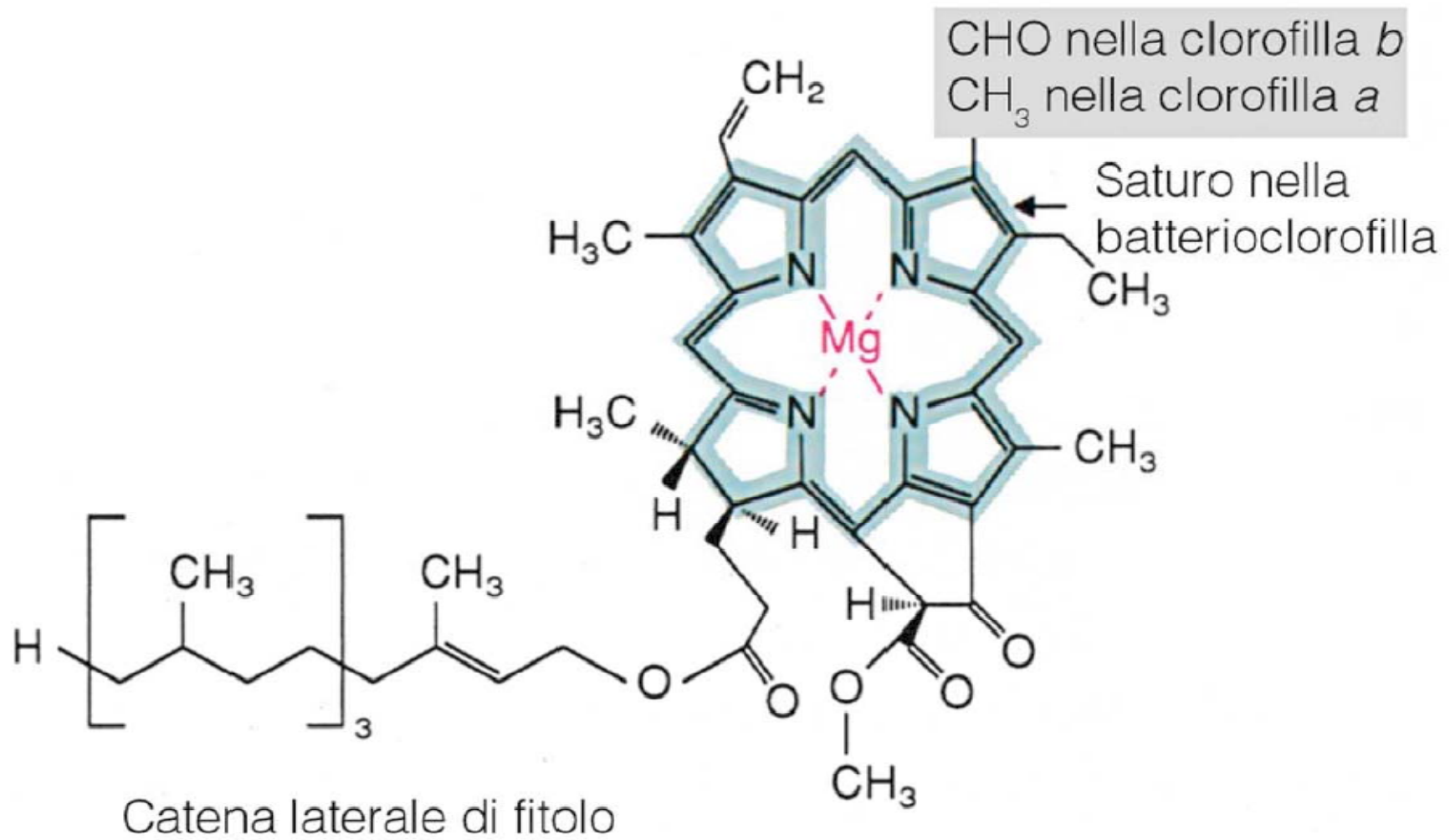
La molecola della clorofilla a è caratterizzata da un "nucleo porfirinico" formato da quattro anelli pirrolici, un atomo di magnesio (Mg) e numerosi doppi legami coniugati.

La parte evidenziata in verde è responsabile dell'assorbimento di energia luminosa e quindi, della colorazione verde della clorofilla stessa.

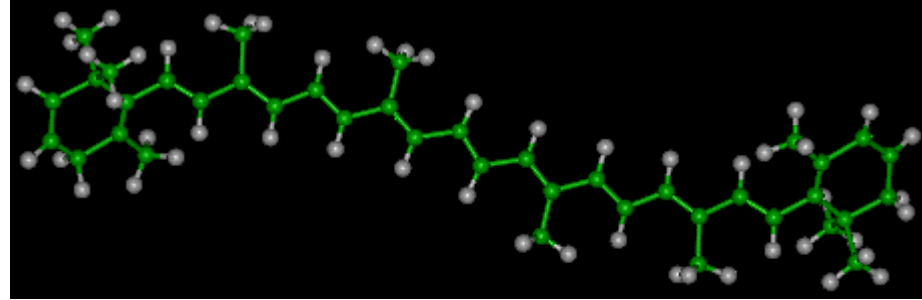
Può essere paragonata a una vera e propria antenna ricevente.

Oltre al "nucleo porfirinico", la molecola presenta una lunga catena idrocarburica, detta "fitolo" che costituisce la porzione della molecola che permette l'ancoraggio della clorofilla allo strato lipidico della membrana dei tilacoidi



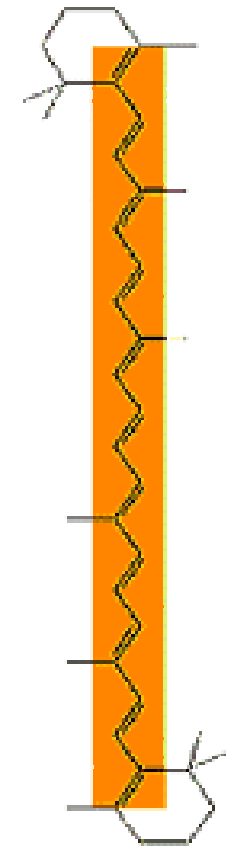


I carotenoidi



La molecola del β -carotene è caratterizzata da undici doppi legami coniugati, che le conferiscono la colorazione giallo-arancione

I carotenoidi sono in grado di assorbire una banda nella zona del viola-blu-azzurro, frequenze non assorbite dalla clorofilla. Il loro ancoraggio, nella membrana dei tilacoidi, è simile a quello del fitolo.





La clorofilla (Chl) assorbe un fotone passando a un livello energetico superiore o **stato eccitato** (Chl*) che è instabile e tende a tornare nel suo stato basale a bassa energia

L'assorbimento della radiazione luminosa da parte di un pigmento :
attivazione di uno o più *elettroni periferici*
che fanno parte del sistema dei doppi legami coniugati:

→ passaggio dal normale livello energetico (**stato fondamentale**) ad un livello energetico più alto (**stato energetico "eccitato"**).

→ *La luce blu eccita la Chl a uno stato energetico superiore rispetto alla luce rossa*

L'energia assorbita dal pigmento può essere poi riemessa in modi diversi a seconda dei casi e dello stato eccitato raggiunto.

1. Fluorescenza : *riemissione sotto forma di radiazione luminosa avente minore energia e lunghezza d'onda maggiore di quella assorbita:*

i carotenoidi assorbono le radiazioni blu-violette e riemettono le radiazioni rosse che possono essere assorbite dalla clorofilla.

2. Fosforescenza Riemissione lenta di radiazione luminosa.

3. Dissipazione dell'energia sotto forma di calore l'elettrone del pigmento ritorna allo stato fondamentale o ad uno eccitato a minore energia

4. **Trasferimento dell'elettrone eccitato ad una molecola accettore**

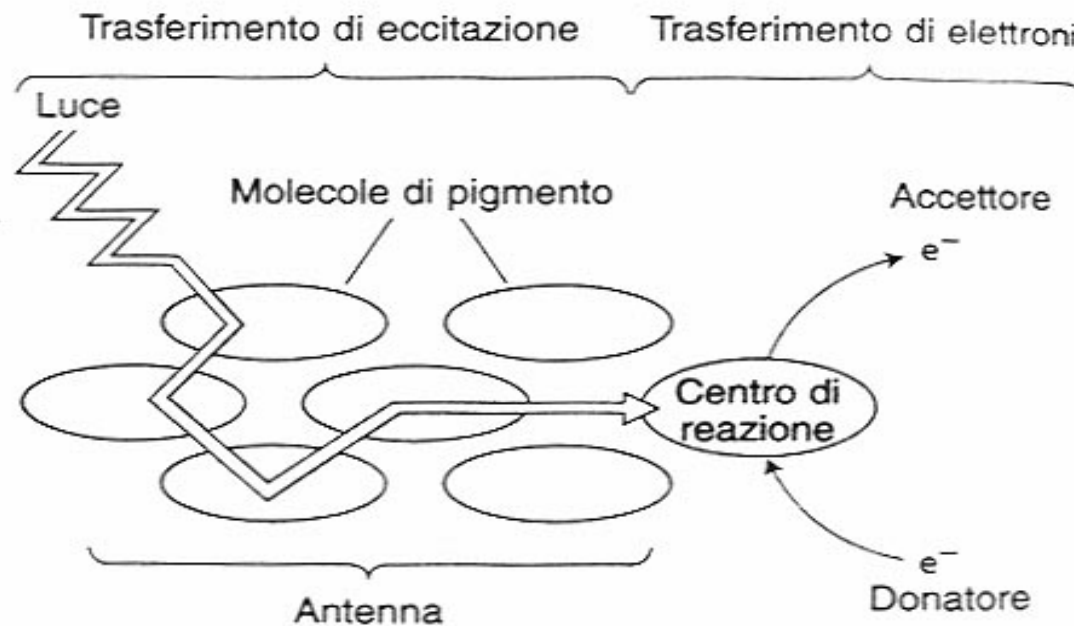
*la clorofilla cede l'elettrone eccitato ad un accettore,
l'elettrone perduto deve essere rimpiazzato a spese di un'altra
molecola (donatore di elettroni);*

la clorofilla riceve un altro elettrone proveniente dall'acqua.

La maggior parte dei pigmenti funziona da

Antenna = capta la luce e trasferisce l'energia fino al

Centro di reazione dove avvengono le reazioni chimiche



Nell'**antenna** il trasferimento dell'energia è un processo fisico:

- Non ci sono cambiamenti chimici
- Trasferimento di eccitoni, quanti di energia di eccitazione

Nel **centro di reazione**:

L'energia di eccitazione \longrightarrow perdita di 1 e⁻ ad alta energia

Nella Fotosintesi cooperano 2 gruppi separati di pigmenti

Fotosistemi

- fisicamente e chimicamente distinti: ognuno con i propri pigmenti e centri di reazione

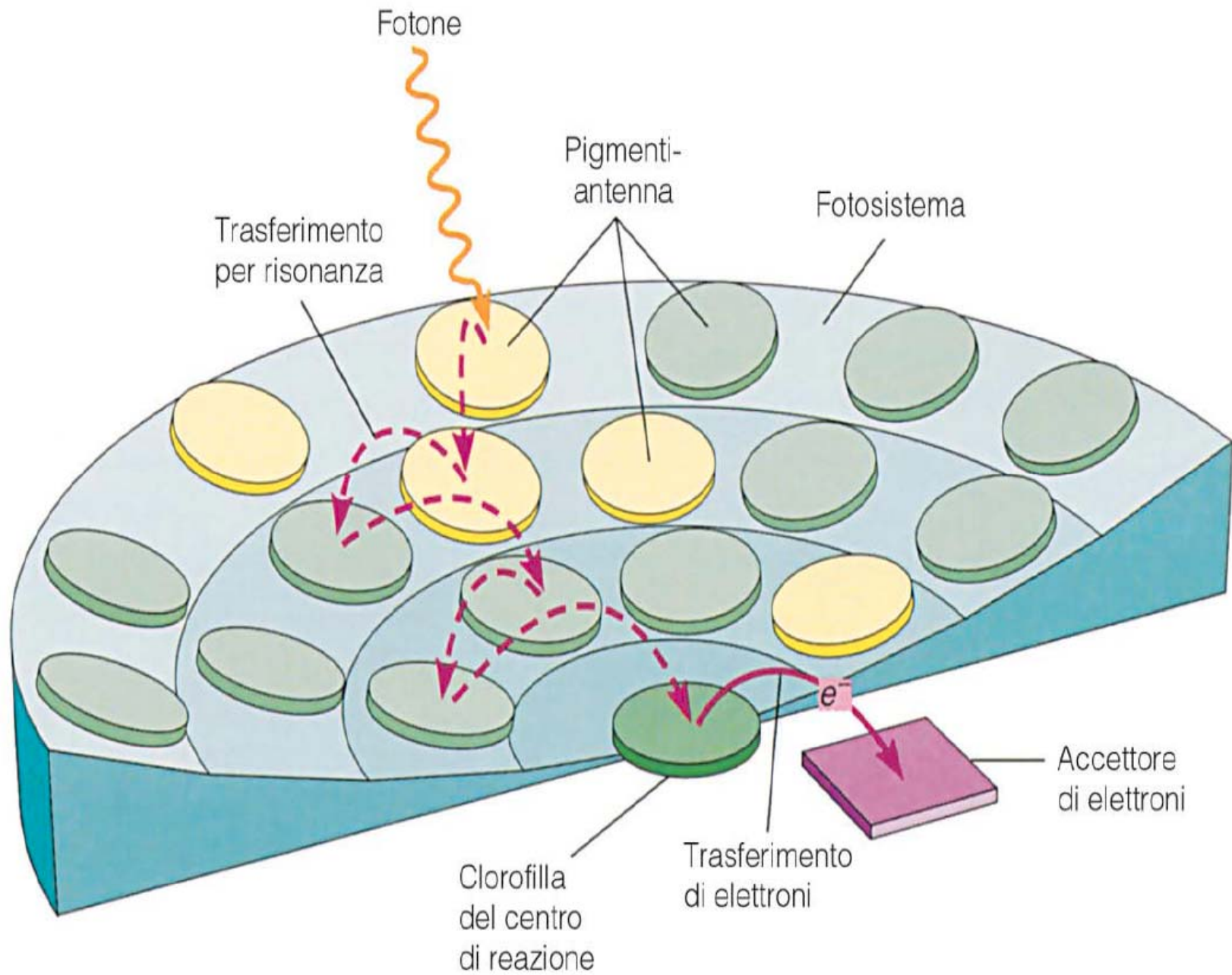
PS I con più chl A assorbe a 700 nm e P700 è il suo centro di reazione

- Entrambi i fotosistemi devono funzionare perché la fotosintesi avvenga in modo efficiente

PS II con chl A = chl B assorbe a 680 nm e il suo centro di reazione è il P680

- **PSI e PSII funzionano da vettori di e- :**

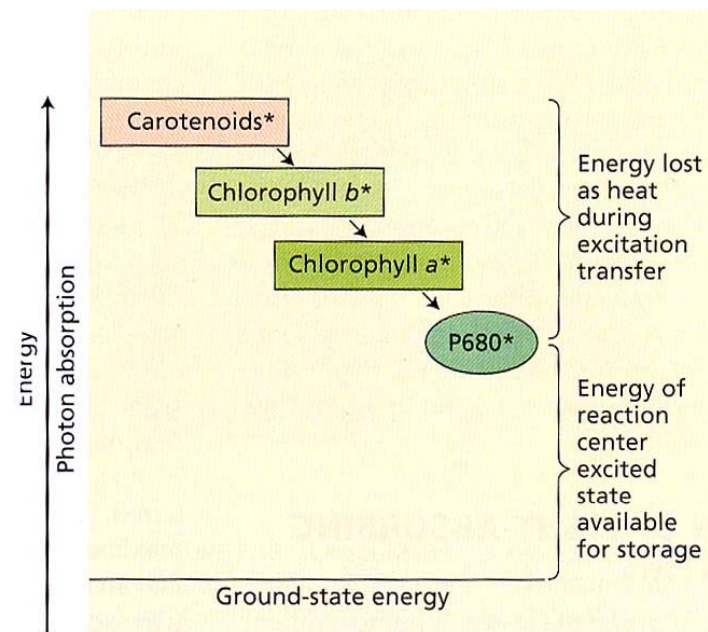
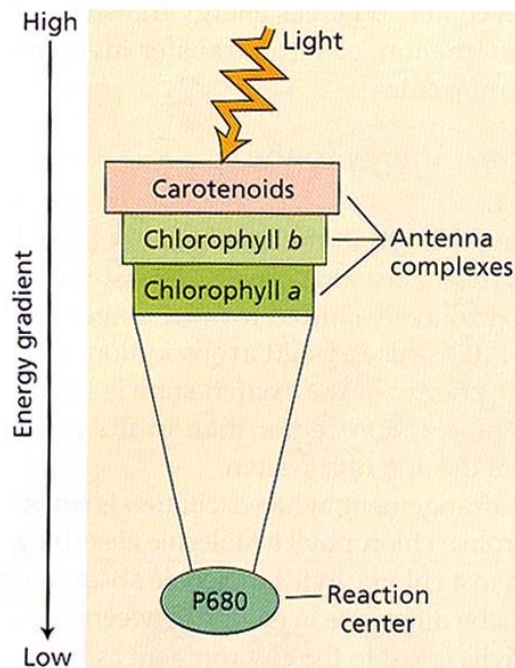
Utilizzano l'en luminosa per spingere gli e- lungo una serie di trasportatori da H₂O a NADP



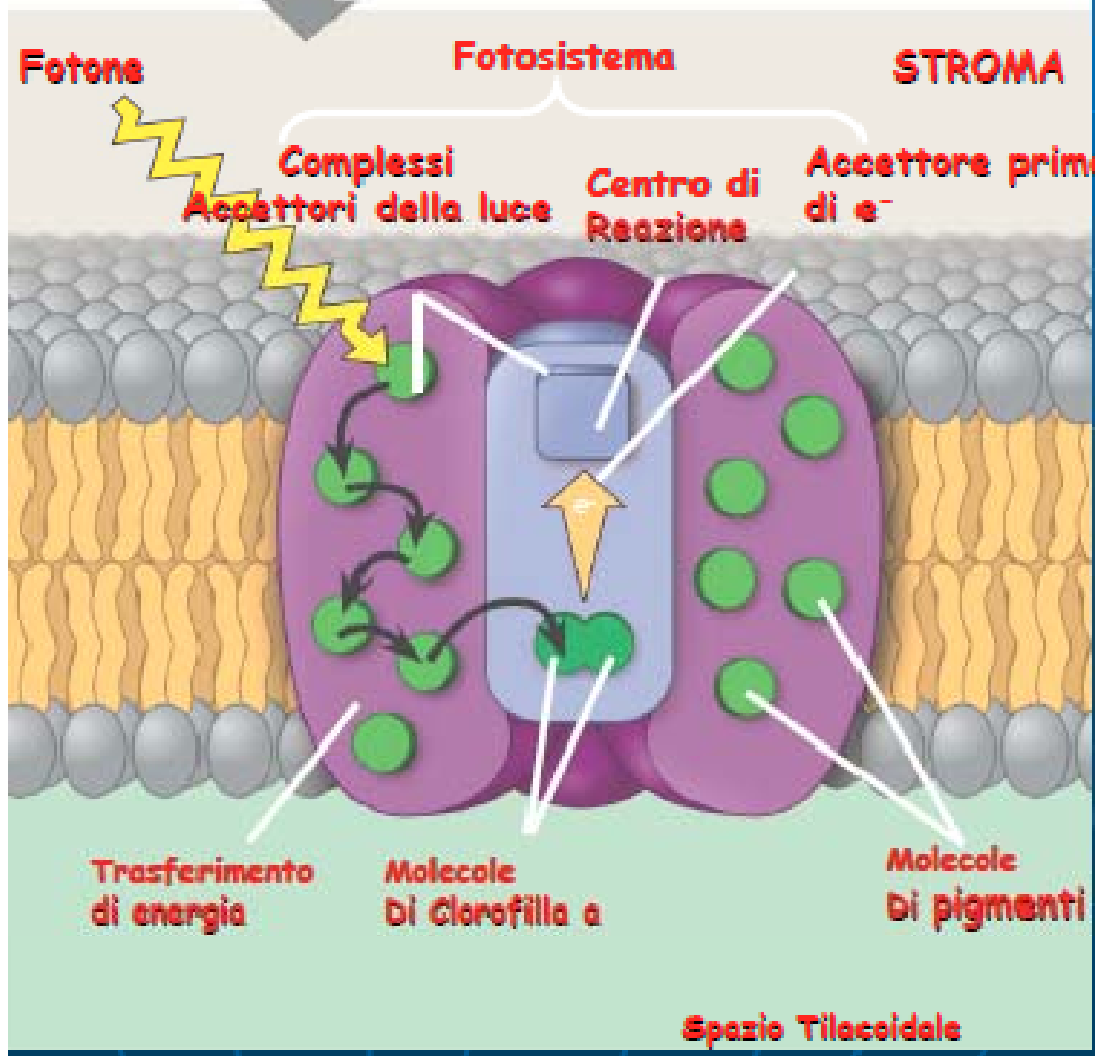
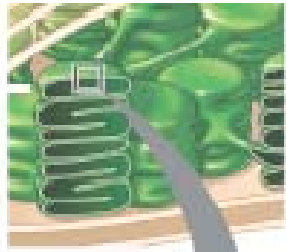
Lo stato energetico dei pigmenti aumenta con la distanza dal centro di reazione \longrightarrow gradiente di energia assicura il trasferimento di eccitazione fino al Centro di reazione

- il 99% dei fotoni assorbiti dai pigmenti antenna raggiunge il centro di reazione
- L'energia persa nel trasferimento sottoforma di calore è trascurabile

trasferimento di energia per risonanza



200-300 molecole Chl per centro di reazione
diverse centinaia di carotenoidi



Perdendo un e^- la clorofilla del centro di reazione rimane $+$ e la molecola di accettore dell' e^- porta una carica $-$

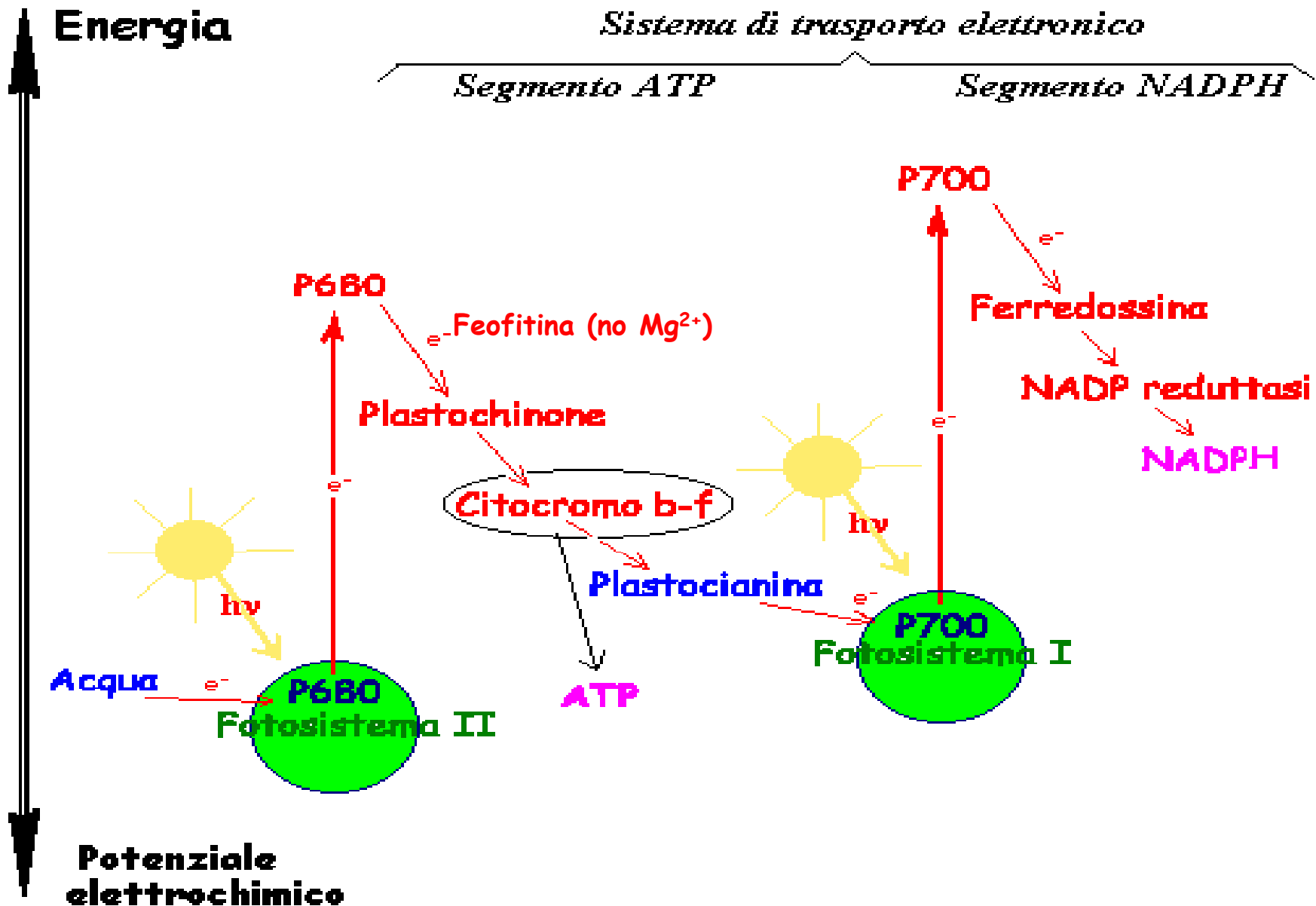
In termini ossido-riduttivi,

l'elettrone ceduto inizialmente \longrightarrow riduzione dell'accettore
 \longrightarrow ossidazione del donatore.

*Le reazioni del trasferimento elettronico possono essere considerate come una **serie di ossidoriduzioni:***

ogni molecola si comporta da accettore e donatore di elettroni riducendosi e acquistando energia e poi ossidandosi di nuovo per tornare alla sua energia di partenza

Lo schema Z fornisce informazioni sia di tipo cinetico che termodinamico sul movimento degli elettroni .

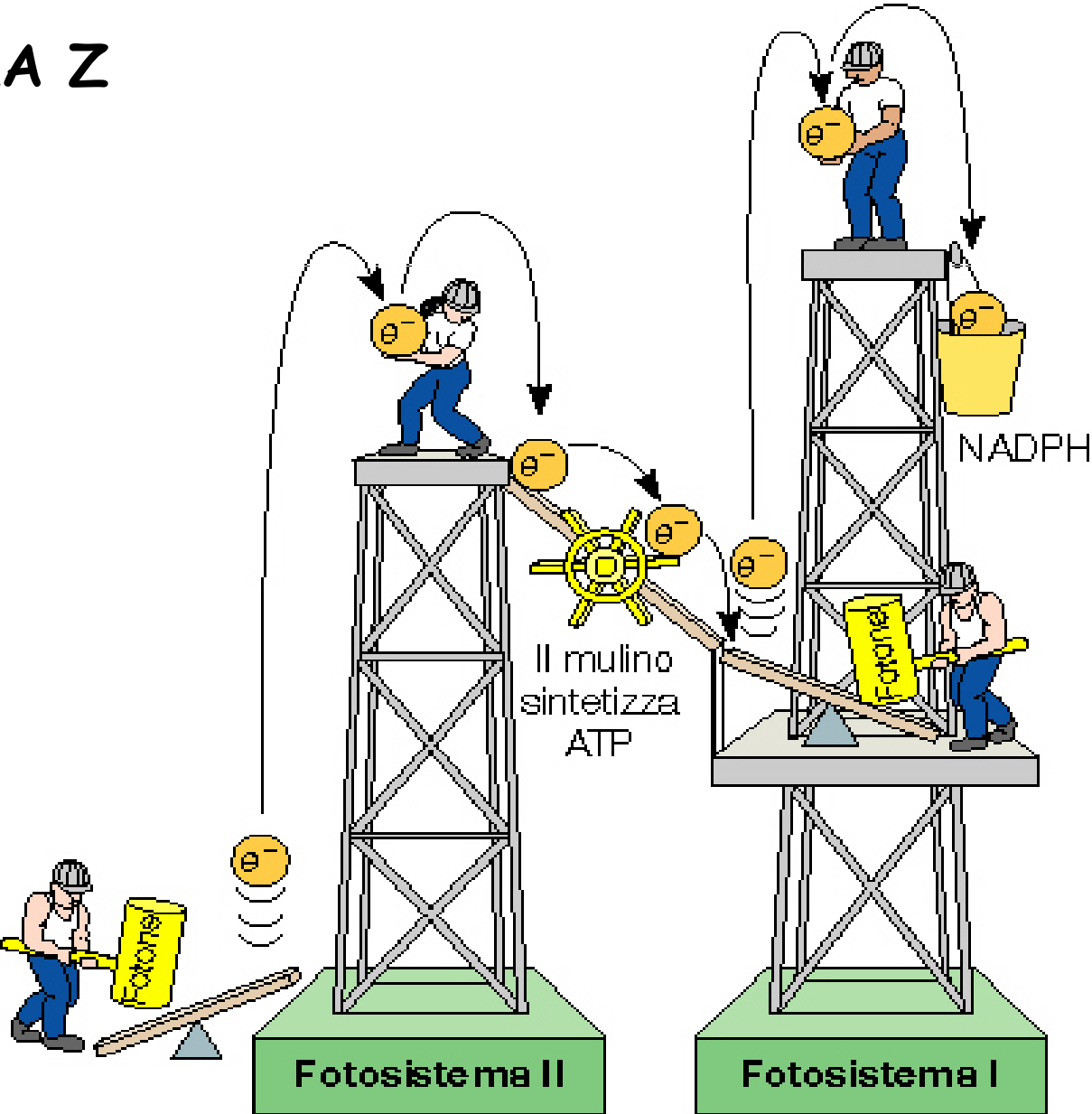


I trasportatori di e- sono sistemati verticalmente in funzione dei ***potenziali redox*** (tendenza a cedere e-)

Lo schema Z è diviso in due segmenti, uno per ogni fotosistema:

1. il primo segmento è alimentato dal fotosistema II e riguarda la fotolisi dell'acqua e la produzione di ATP ("**segmento ATP**"),
2. il secondo è alimentato dal fotosistema I e riguarda il destino finale degli elettroni e la produzione di NADPH

SCHEMA Z



L'evento fotochimico Iario è

trasferimento di 1 e⁻ da Chl* del centro di reazione

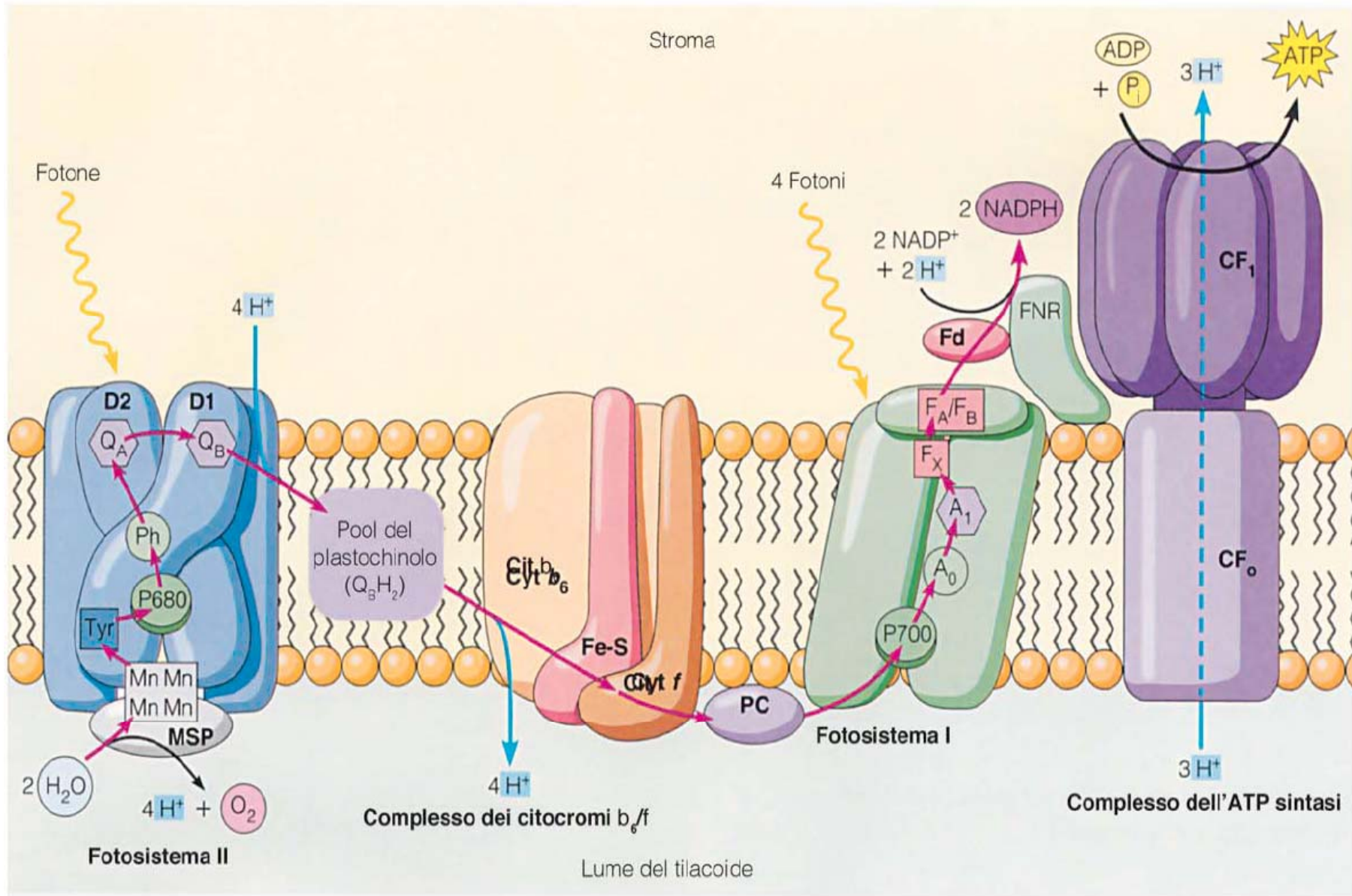
—————→ a una molecola accettrice

la Chl passa a uno stato ossidato ha carica +
può accettare 1 e⁻ da un donatore

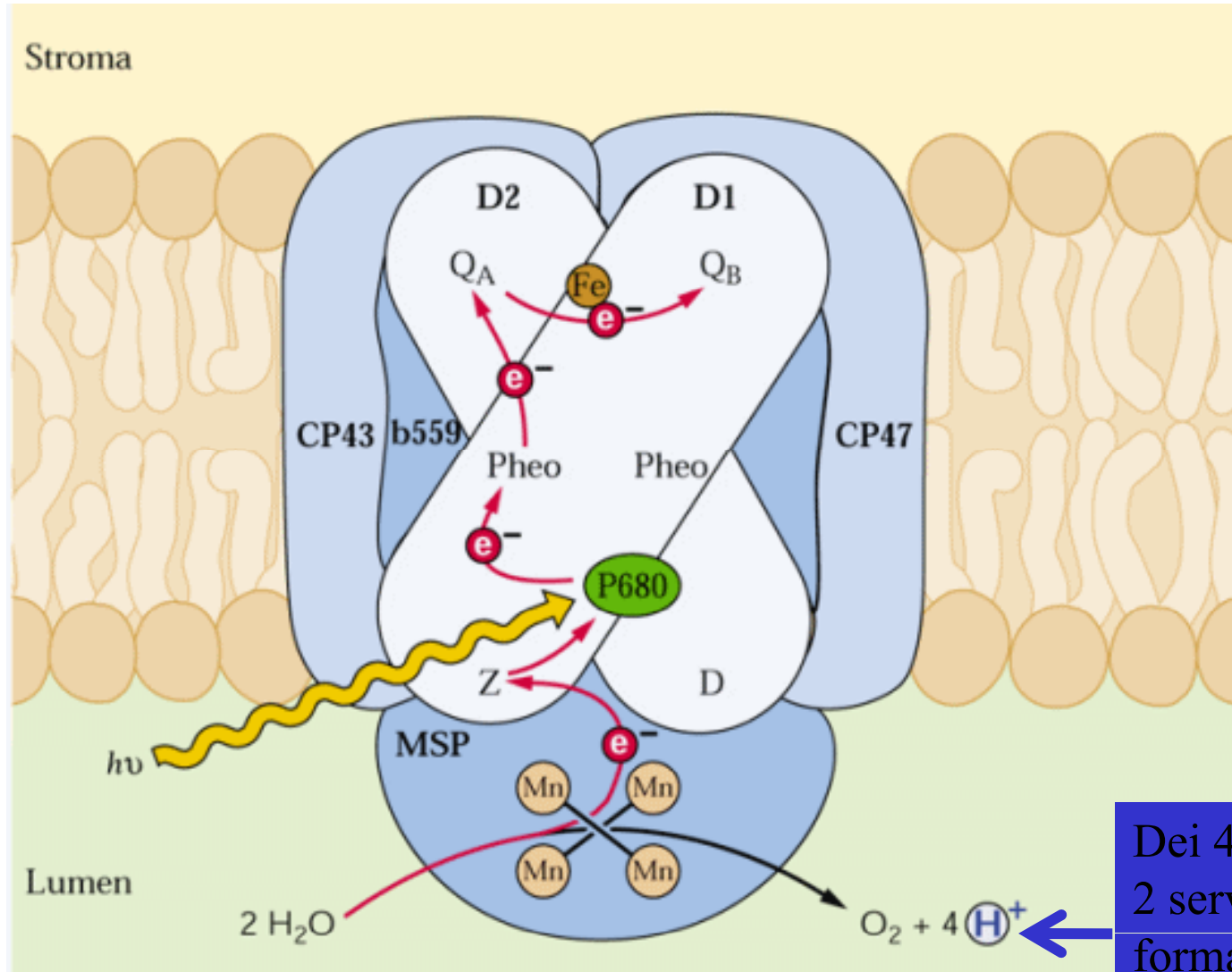
- **Il donatore iniziale è l'H₂O**
- **L'accettore finale è il NADP**

4 principali complessi proteici operano i processi chimici della fase luminosa della fotosintesi:

PSII, Citb6f, PSI e ATP sintetasi.

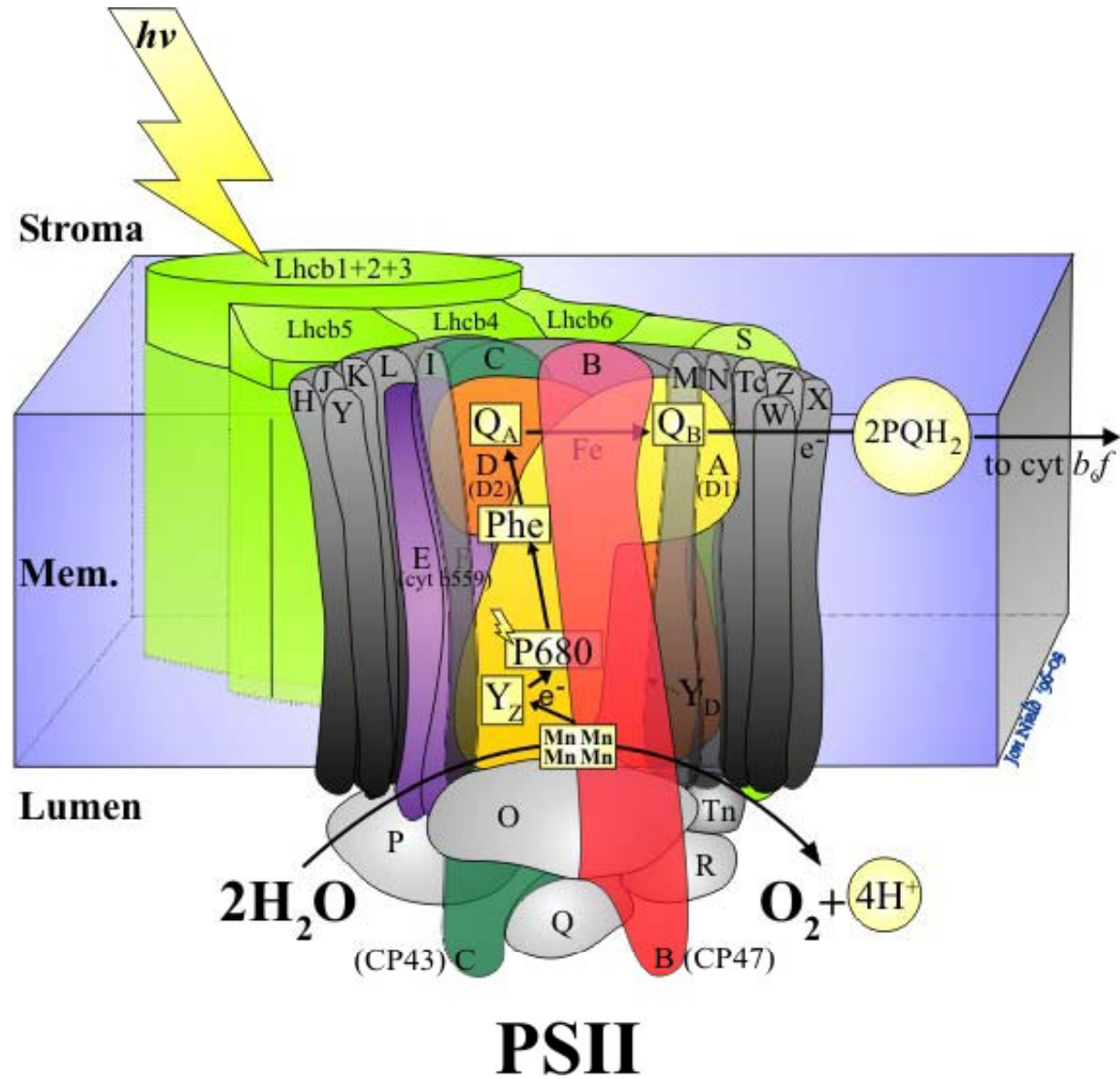


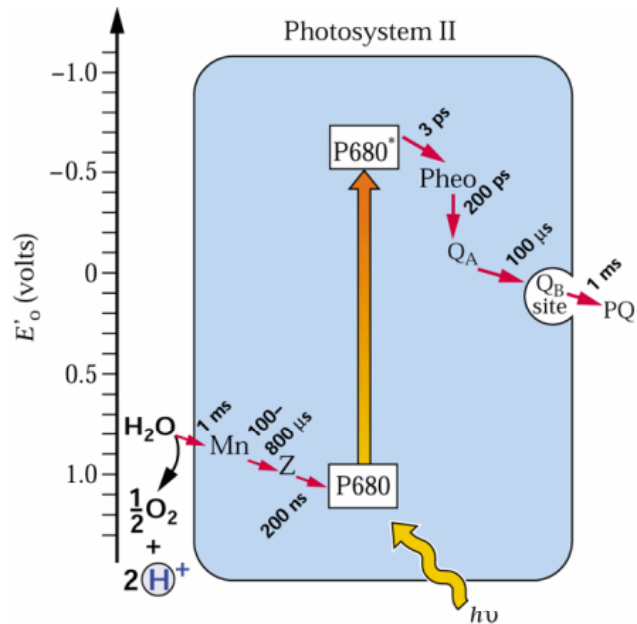
Modello strutturale del centro di reazione del PSII



Dei 4 H^+ ceduti :
2 servono per la
formazione di PQH_2 e
2 H^+ restano nel lumen

Il fotosistema II (PSII)





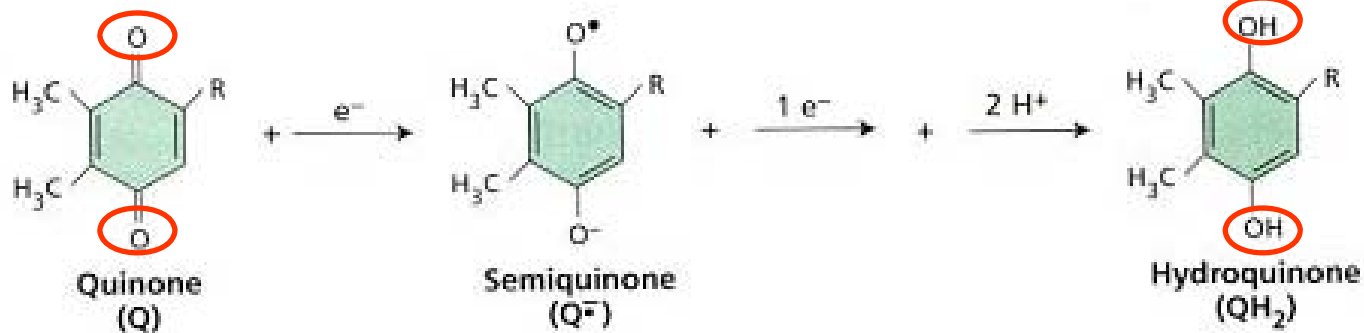
un I° elettrone è trasferito dalla feofitina a $Q_A \rightarrow Q_A^-$
(plastosemichinone)

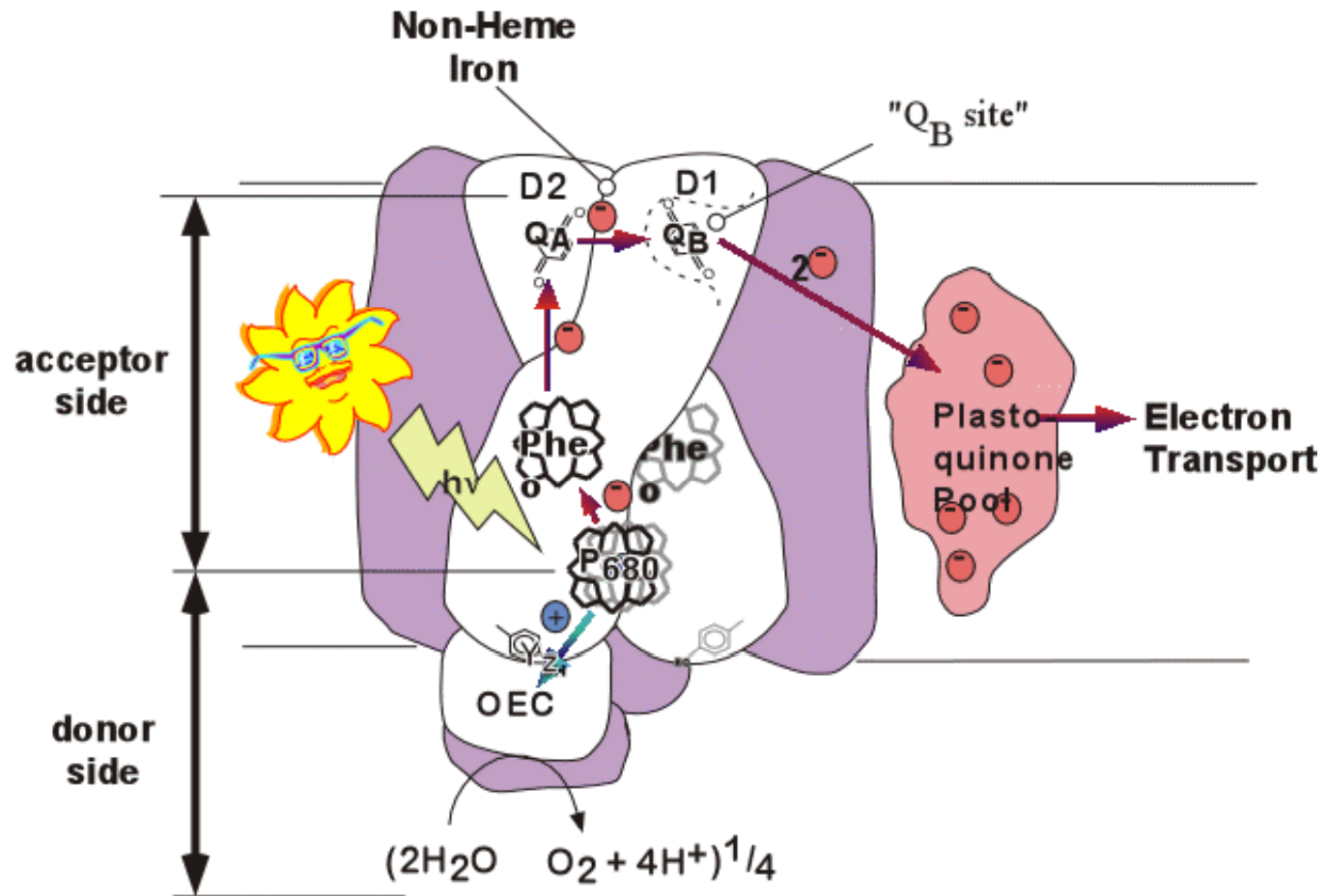
l'elettrone passa da Q_A^- a $Q_B \rightarrow Q_A$ e Q_B^-

un II° elettrone passa da feofitina a
 Q_A diventa Q_A^-

l'elettrone passa da Q_A^- a $Q_B^- \rightarrow Q_B^{2-}$

$Q_B^{2-} + 2H^+ \rightarrow Q_BH_2$ (plastoidrochinone
o plastoquinolo)

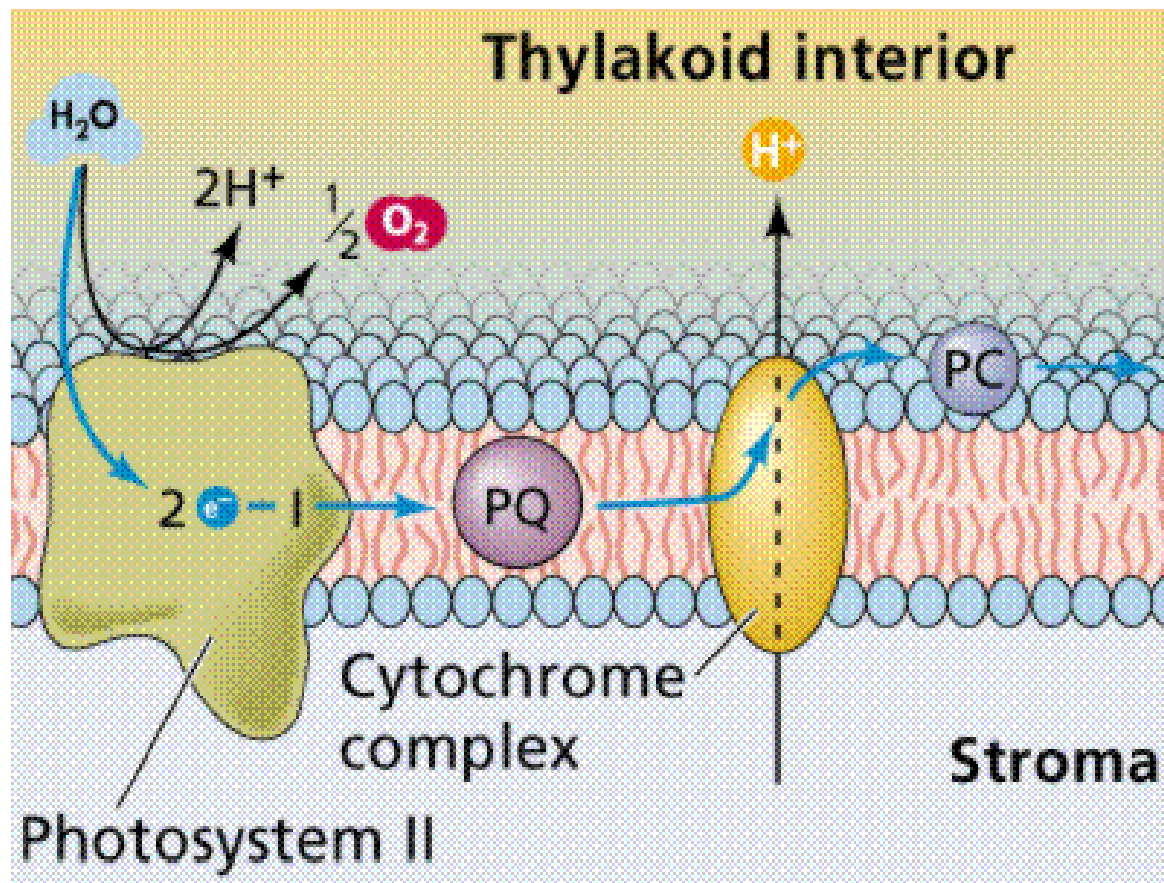




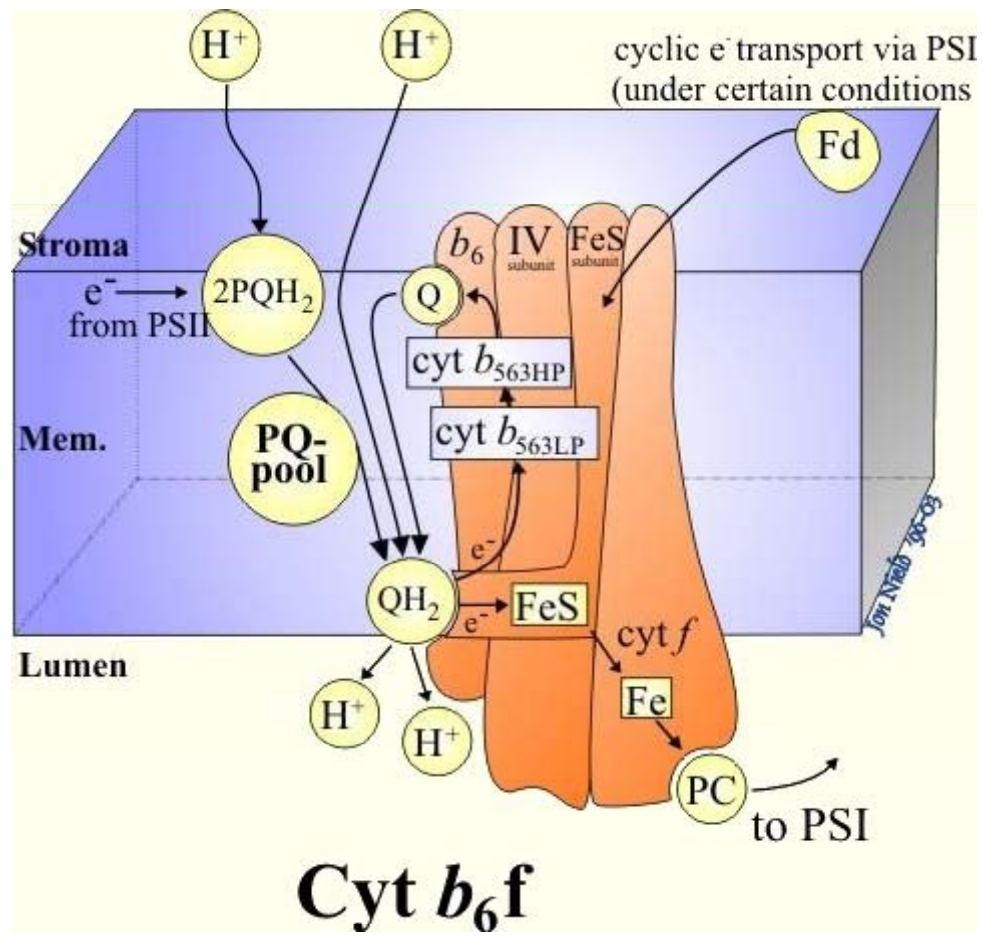
**il PS-II funziona come
un'acqua-plastochinone ossidoreduttasi
luce dipendente**

Trasferimento dal PS II al PS I attraverso il complesso cyt b6-f

Q_BH_2 (mobile) \rightarrow

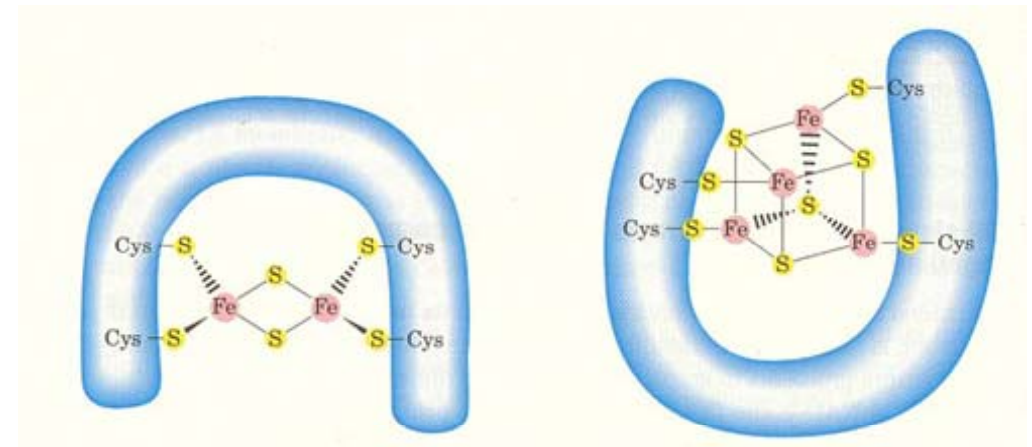
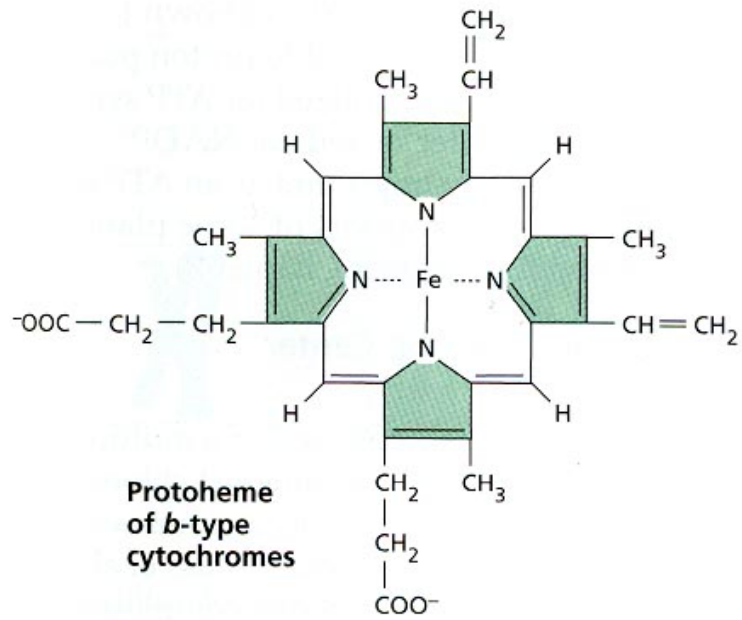


CITOCROMO *b6f*

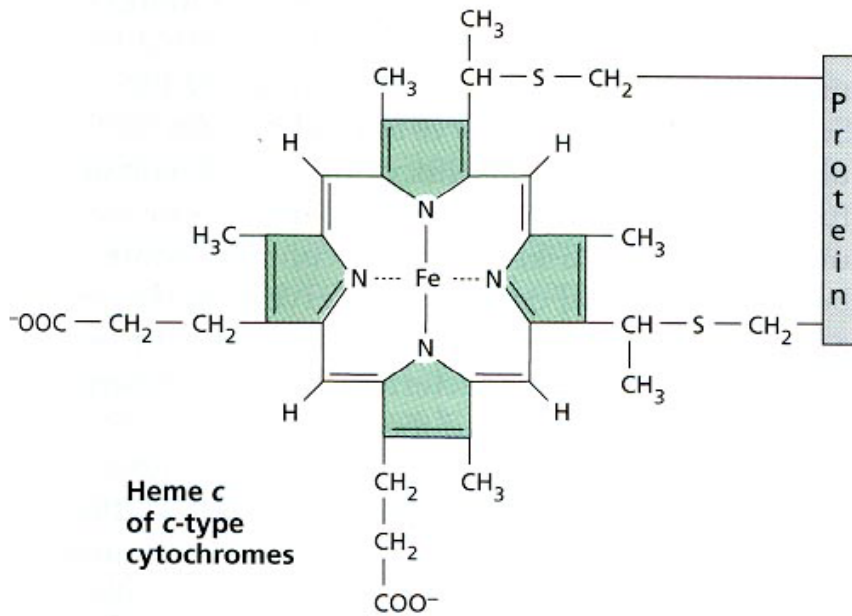


contiene tre carriers di elettroni:

1. Citocromo di tipo b
(*cyt b6* due gruppi eme)
2. Citocromo di tipo c
(*cyt f* un gruppo eme)
3. Proteina di Rieske
(gruppo FeS)



Proteine Fe-S



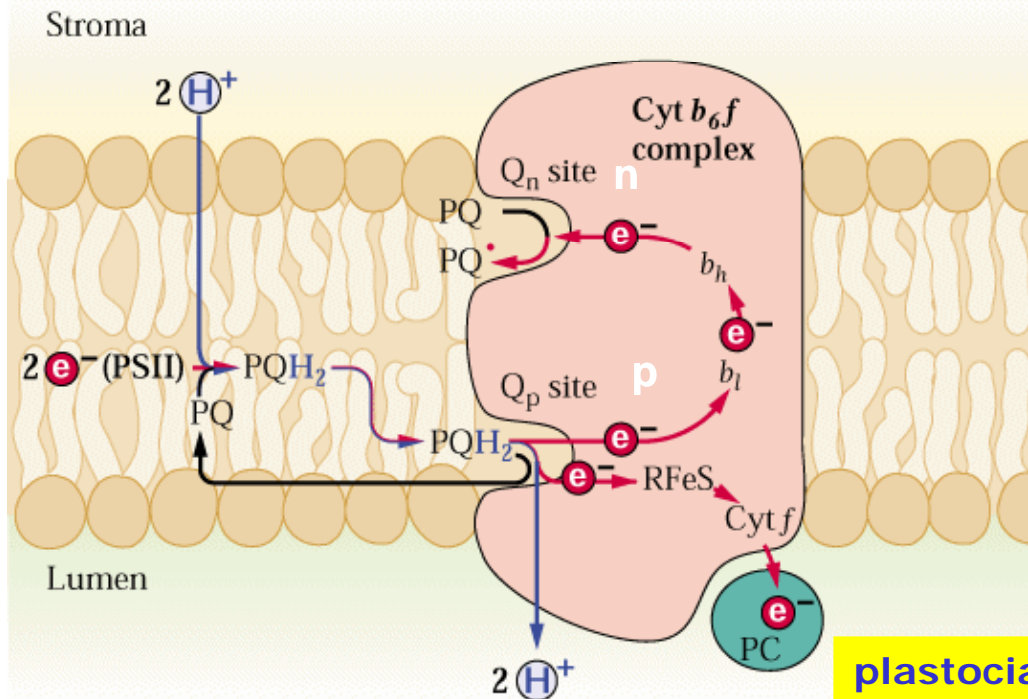
CICLO Q

ossidazione plastoidrochinone

un elettrone va verso il PS I

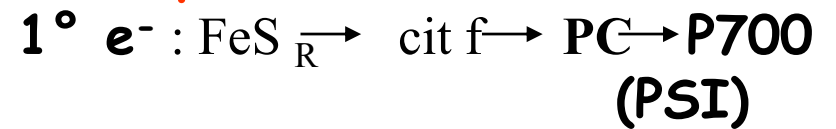
un elettrone innesca un processo ciclico

(A) First turnover

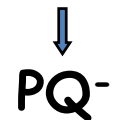
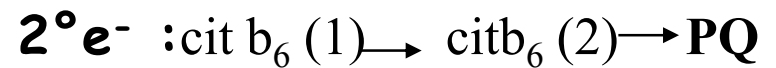


I° PQH2:

Lato p



Lato n



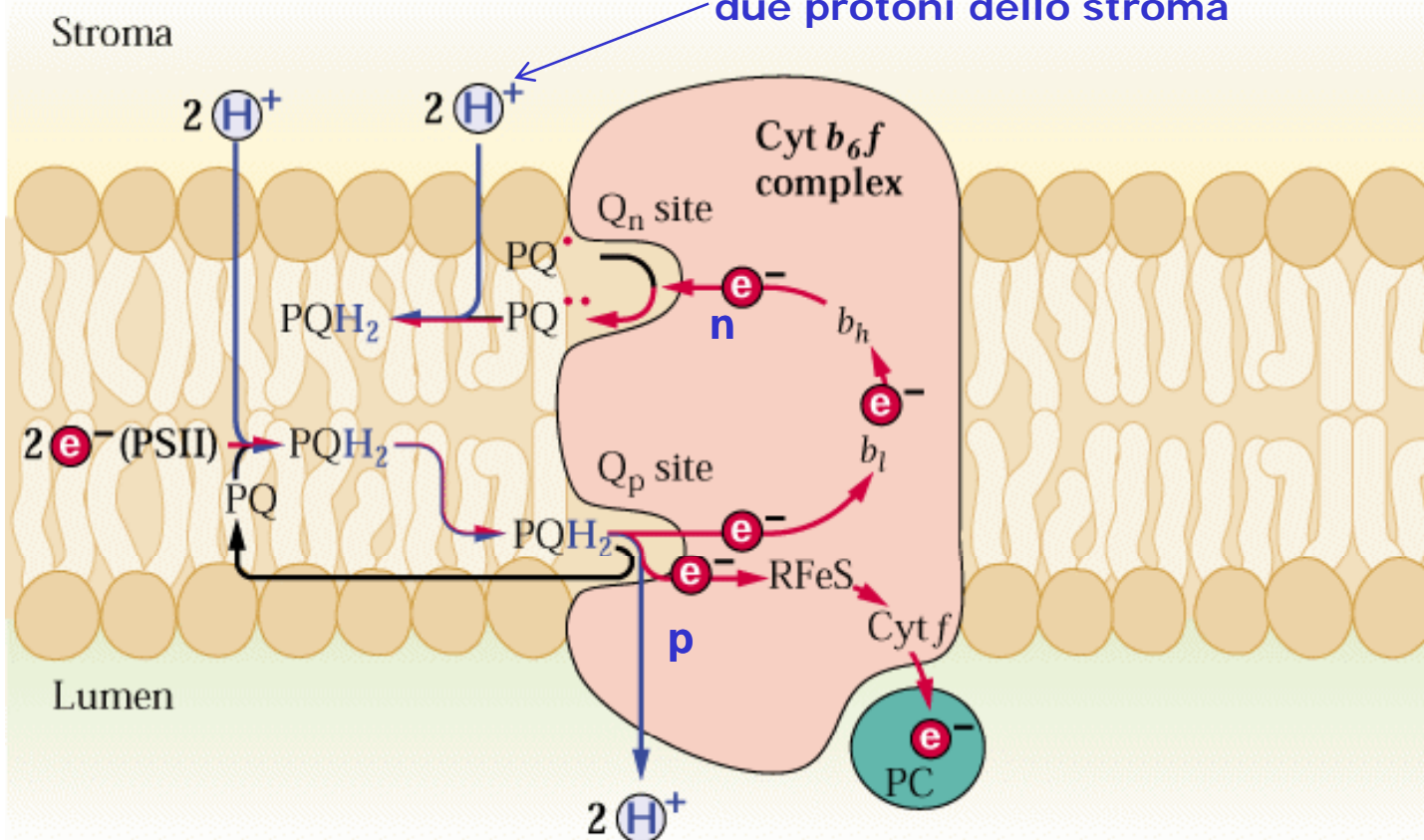
semichinone

plastocianina = proteina solubile contenente rame

II° PQH_2 da PSII \longrightarrow e^- per ridurre semichinone $PQ\cdot$ al sito n

(B) Second turnover

per la formazione di PQH_2 vengono utilizzati due protoni dello stroma



Nel flusso elettronico attraverso il

complesso citocromo b6-f :

- **1 e-** è trasferito al PS I tramite una catena lineare di trasporto di elettroni , fino alla Plastocianina (PC) = proteina che va a ridurre il P700 del PSI.
Ogni PC trasporta 1 e- per volta
- **1 e-** va incontro ad un processo ciclico che aumenta il numero di H + pompati per ogni e- rispetto alla semplice sequenza lineare

In totale 4 H+ vengono trasferiti

dalla faccia stromatica \longrightarrow al lume del tilacoide



Generazione del potenziale elettrochimico :

diversa concentrazione degli H+ sui 2 lati della membrana

L'energia ottenuta da tale potenziale \longrightarrow ***sintesi di ATP***

- Nel **sito n** l'e⁻ riduce il **semichinone PQ⁻** a PQH₂
- Il PQH₂ diffonde dal sito n al sito P e può venire nuovamente ossidato dal centro FeS di Rieske, iniziando così un nuovo ciclo.

Il **ciclo Q** si completa con l'ossidazione della **II^a molecola di PQH₂**

al sito P e i **2 H⁺** liberati nel lume

Il complesso citocromo B6f deve girare 2 volte per ogni reazione



interazione con 2 molecole di PQ provenienti da PSII

L'esistenza del ciclo Q:

- aumenta di 2 H⁺ per ogni coppia di e⁻ il numero di H⁺ pompato dallo stroma nel lume, favorendo il gradiente elettrochimico
- Giustifica l'esistenza dei 2 cit b₆

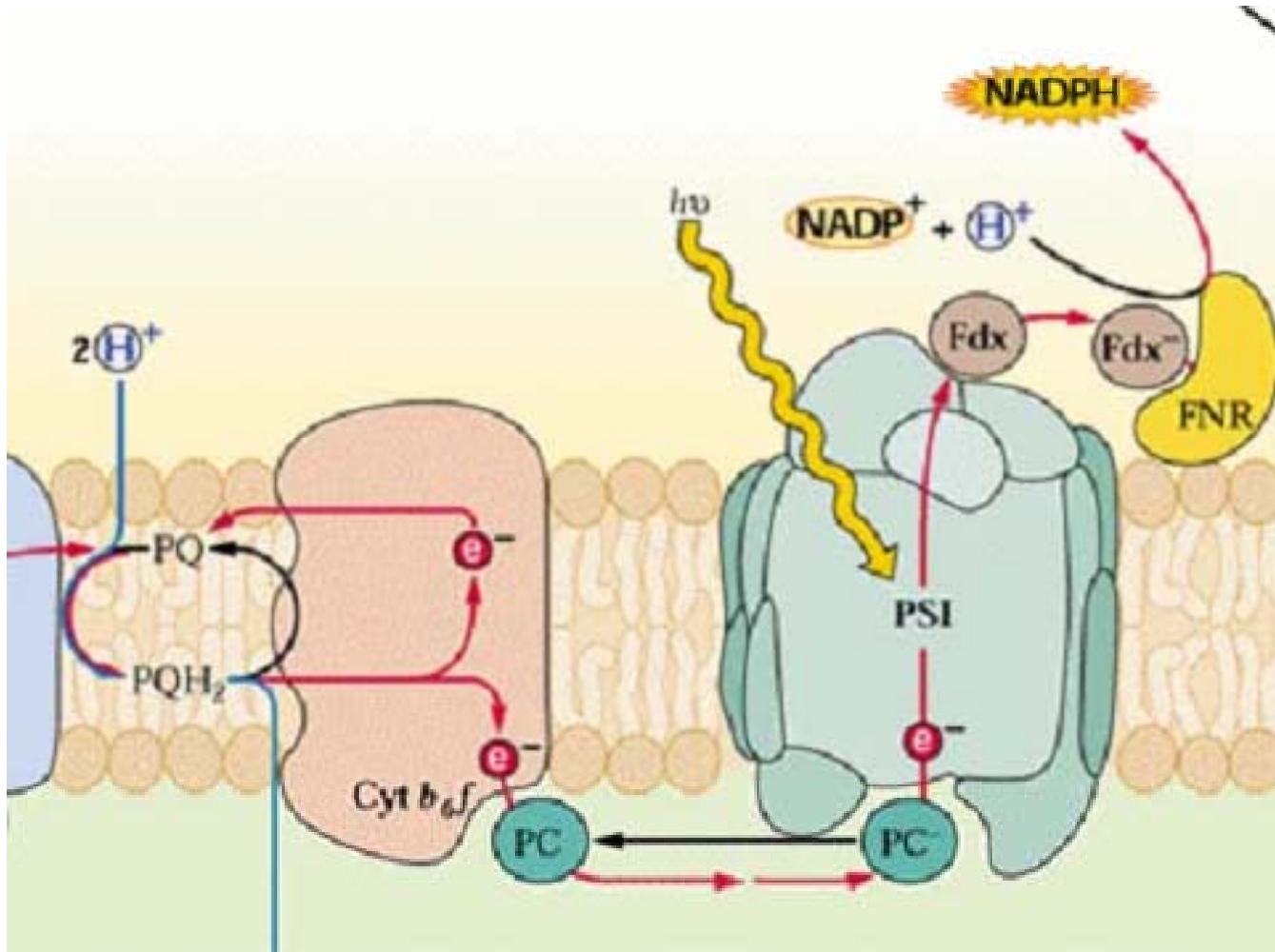
In conclusione 2 e⁻ vengono trasferiti al PS I mediante

- 2 PLASTOIDROCHINONI (PSII) $\xrightarrow{\text{oxidaz}}$ *Forma Chinonica*
(PQH₂)

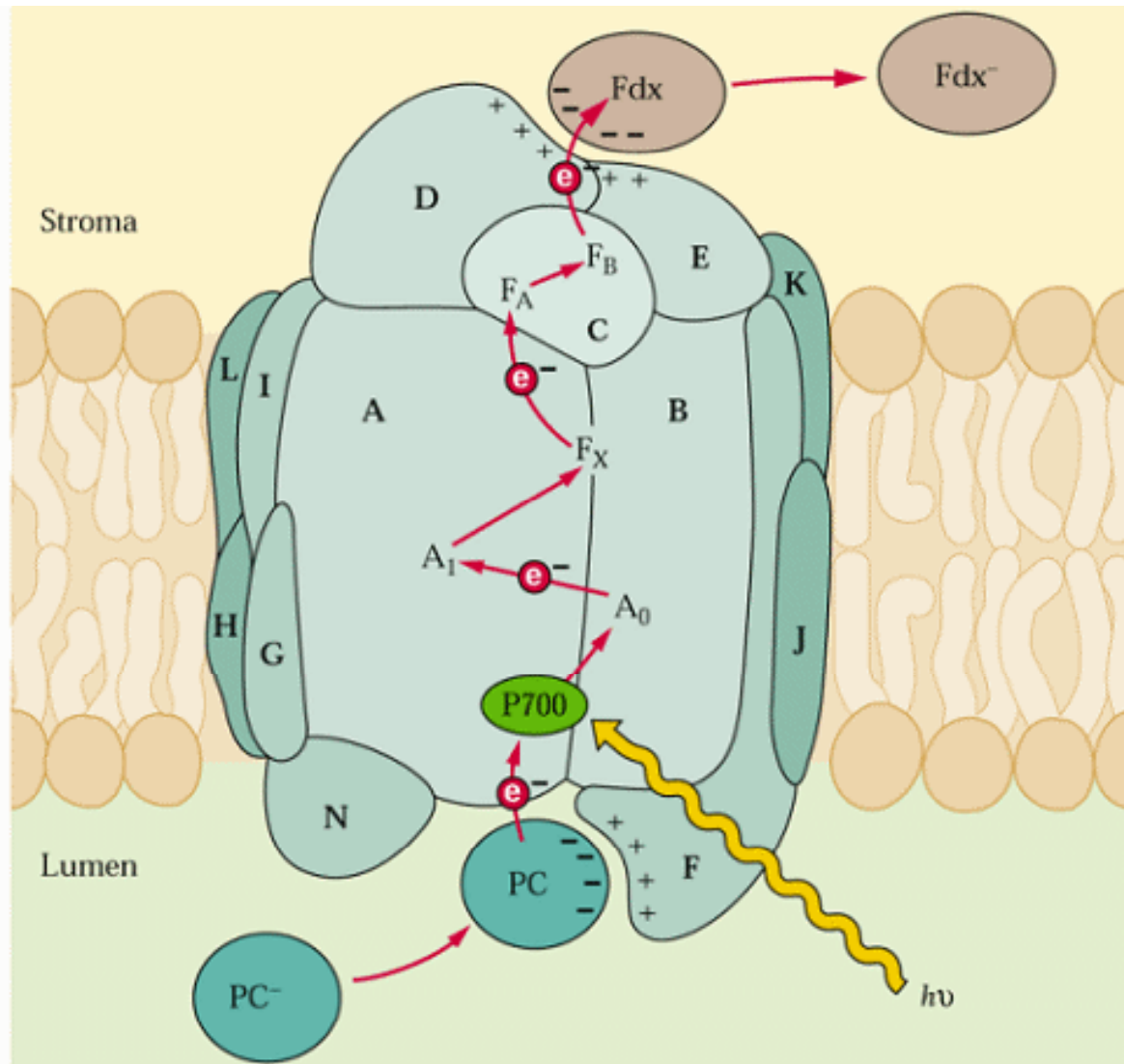
inoltre :

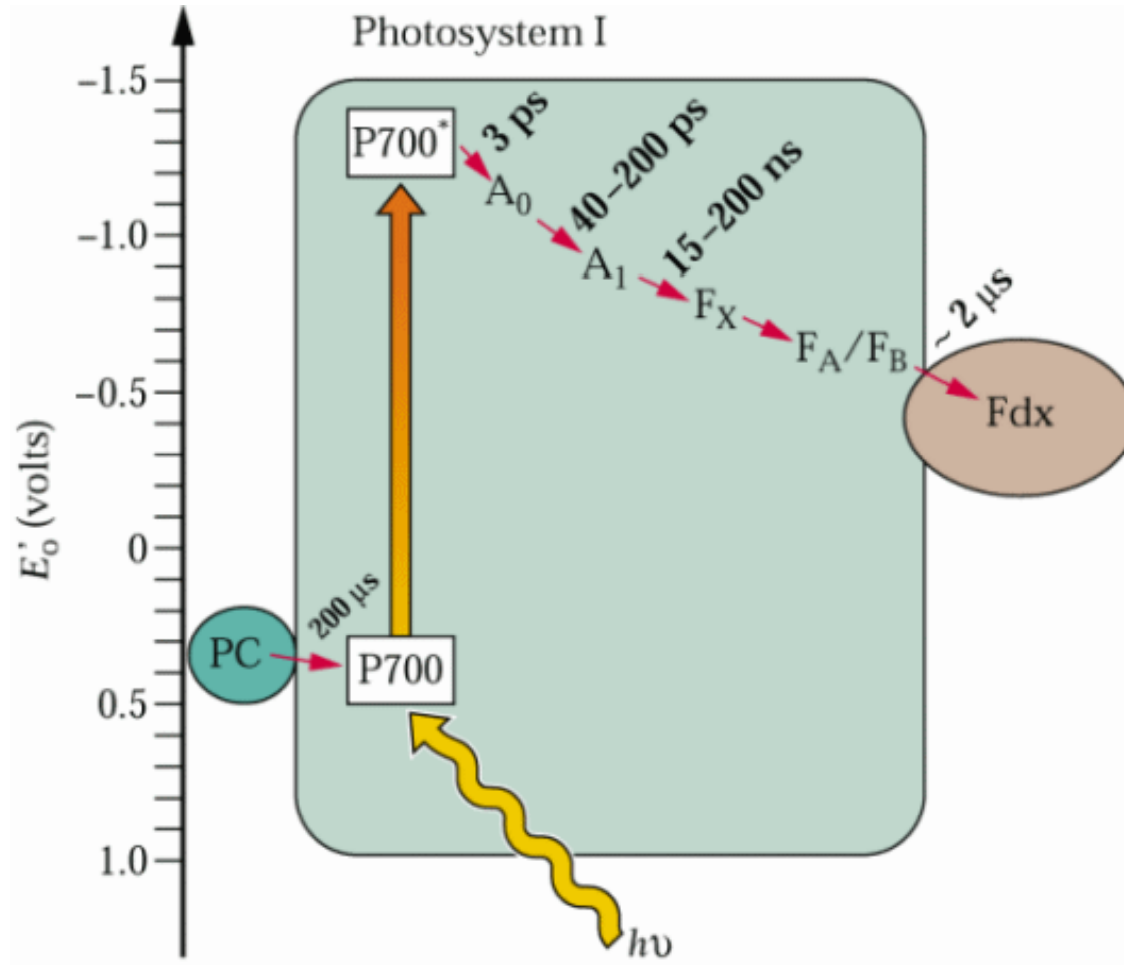
- 1 *plastoquinone* (lato n) $\xrightarrow{\text{riduz}}$ *Forma idrochinonica*
(PQ)
- 2 H⁺ vengono trasferiti dal lato stromatico al lume della membrana
- \downarrow oxidaz
- Forma Chinonica*

Dalla plastocianina al fotosistema I



Modello strutturale del centro di reazione del PSI





ferredossina
proteina solubile Fe-S

**il PS-I funziona come
 una**

**plastocianina-
 ferredossina**

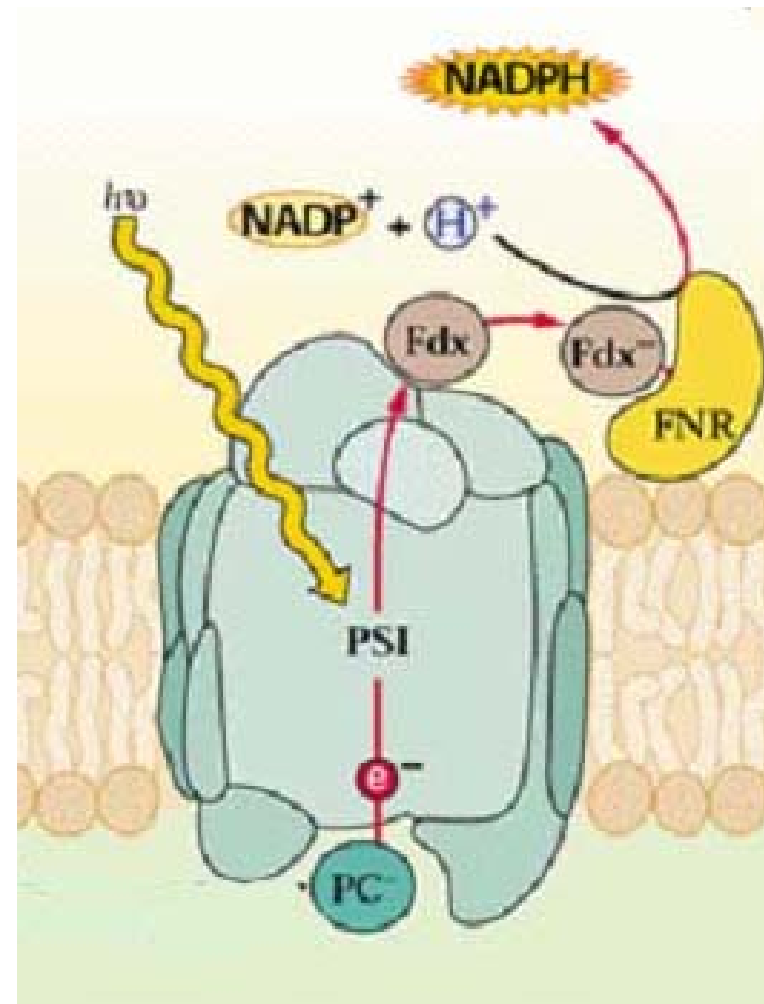
ossidoreduttasi

luce-dipendente

la ferredossina non trasferisce gli elettroni
direttamente al NADP^+

ma all'enzima

che trasferisce i due elettroni al
 NADP^+



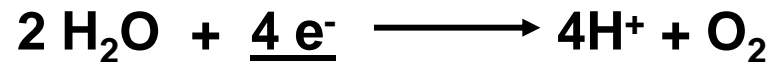
Lungo una catena di trasportatori fino al



Il **P700** resta con un buco elettronico:

l'e⁻ viene fornito dalla catena di trasportatori da **PSII a PSI**

L'e⁻ per il P680 deriva da 1 molecola H₂O con liberazione di O₂



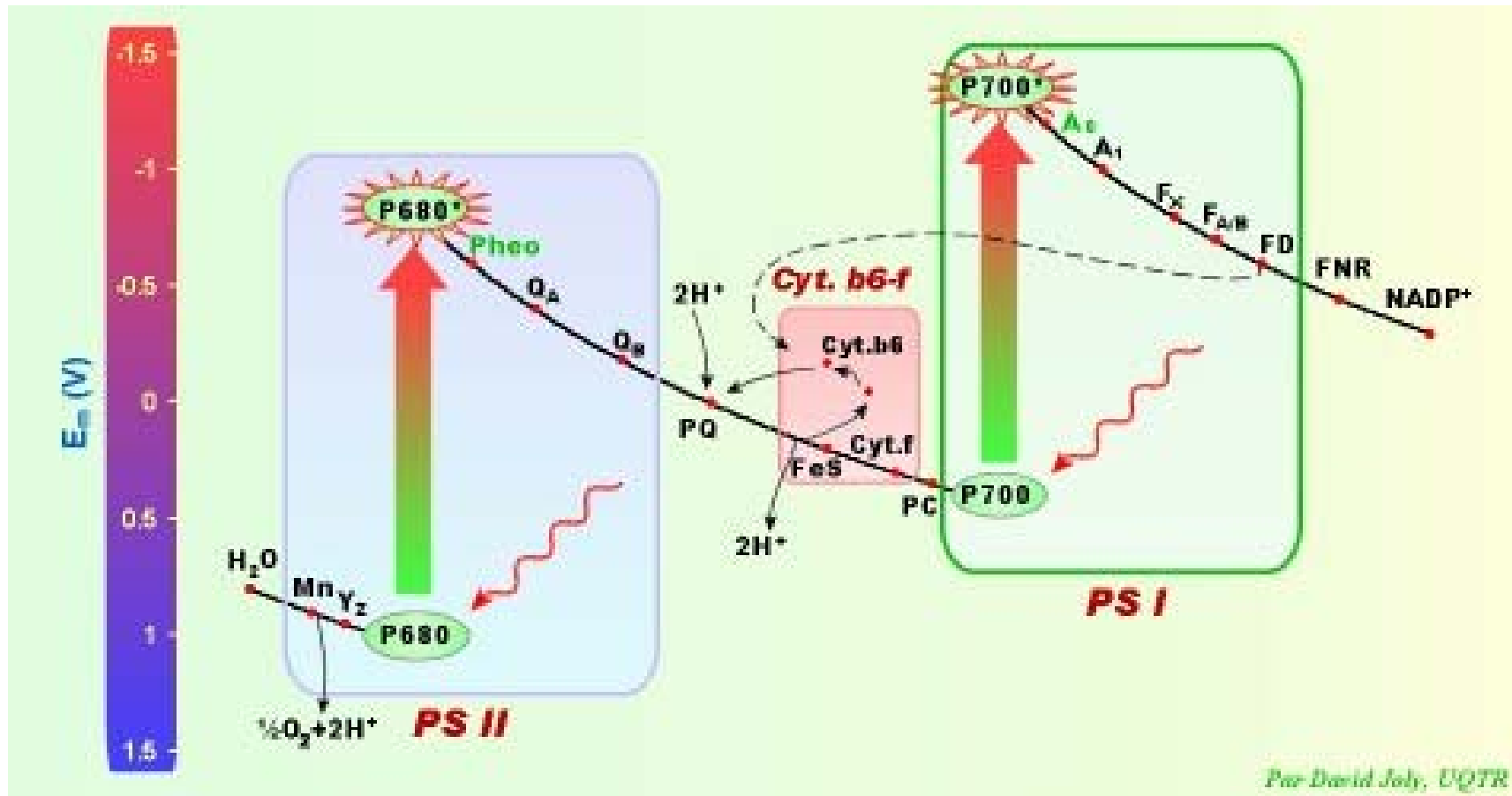
- 2 quanti di luce vengono assorbiti per il passaggio di 1 e⁻:

—————> 1 quanto per ogni PS

- 1 molecola di O₂ necessita di 4 e⁻ da 2 H₂O e 2 NADP

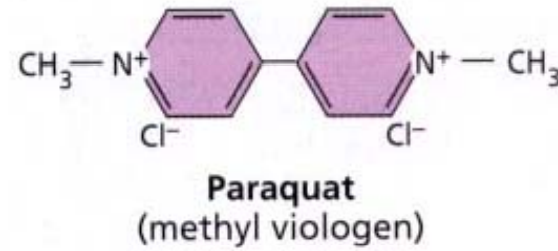
—————> *8 quanti di luce : 4 per ogni fotosistema*

LO SCHEMA Z

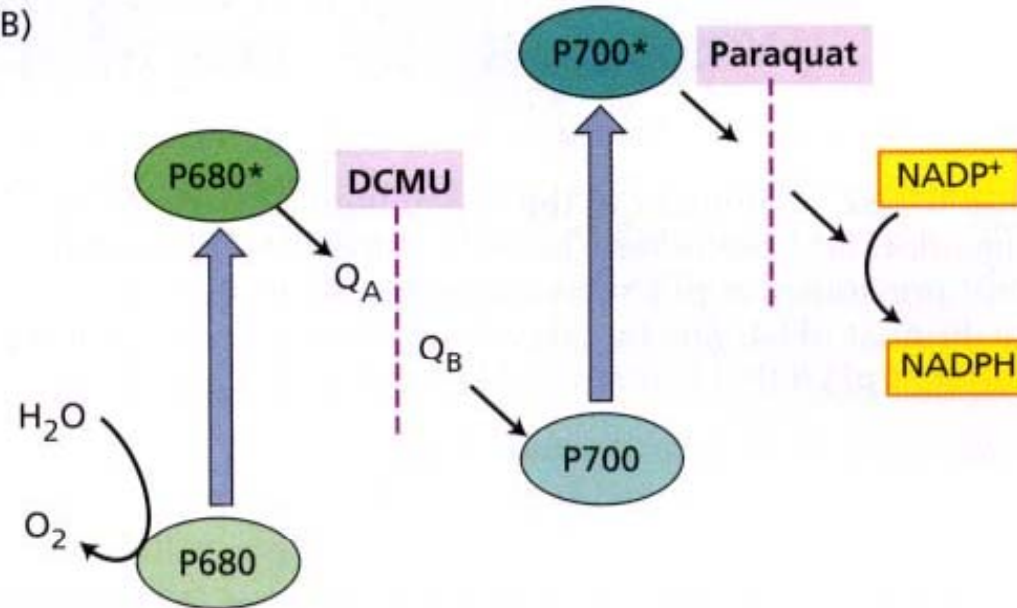


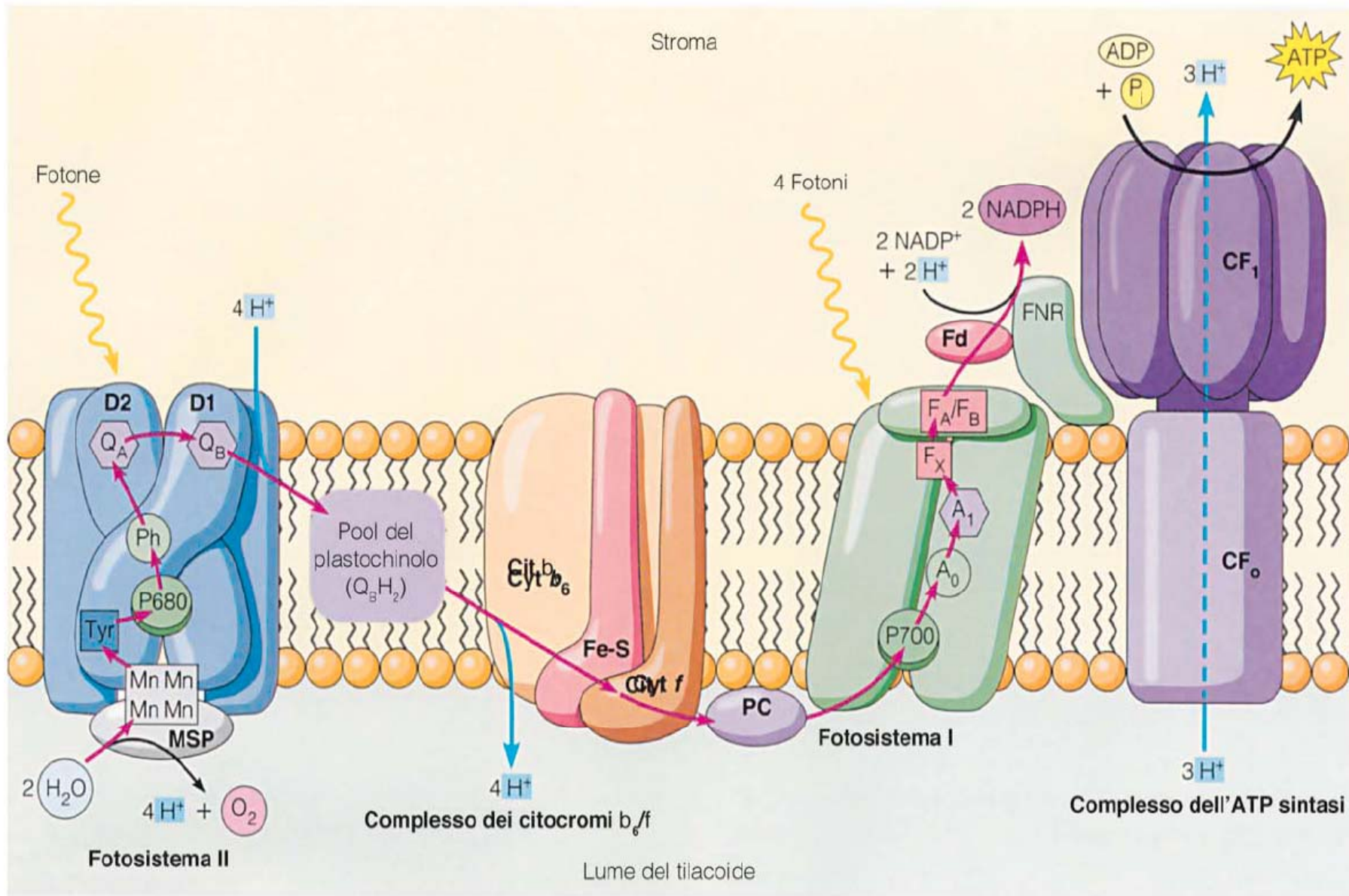
Alcuni erbicidi bloccano il trasporto fotosintetico degli elettroni

(A)



(B)





Oltre l'energia accumulata sottoforma di **NADPH** durante le reazioni luminose, parte dell'energia fotonica viene catturata sottoforma di **legame fosfato ad alta energia** nelle molecola di **ATP** nel processo di

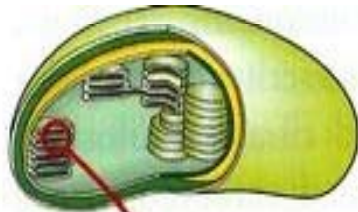
FOTOFOSFORILAZIONE

La direzione del flusso protonico è tale che **durante il trasporto di elettroni:**

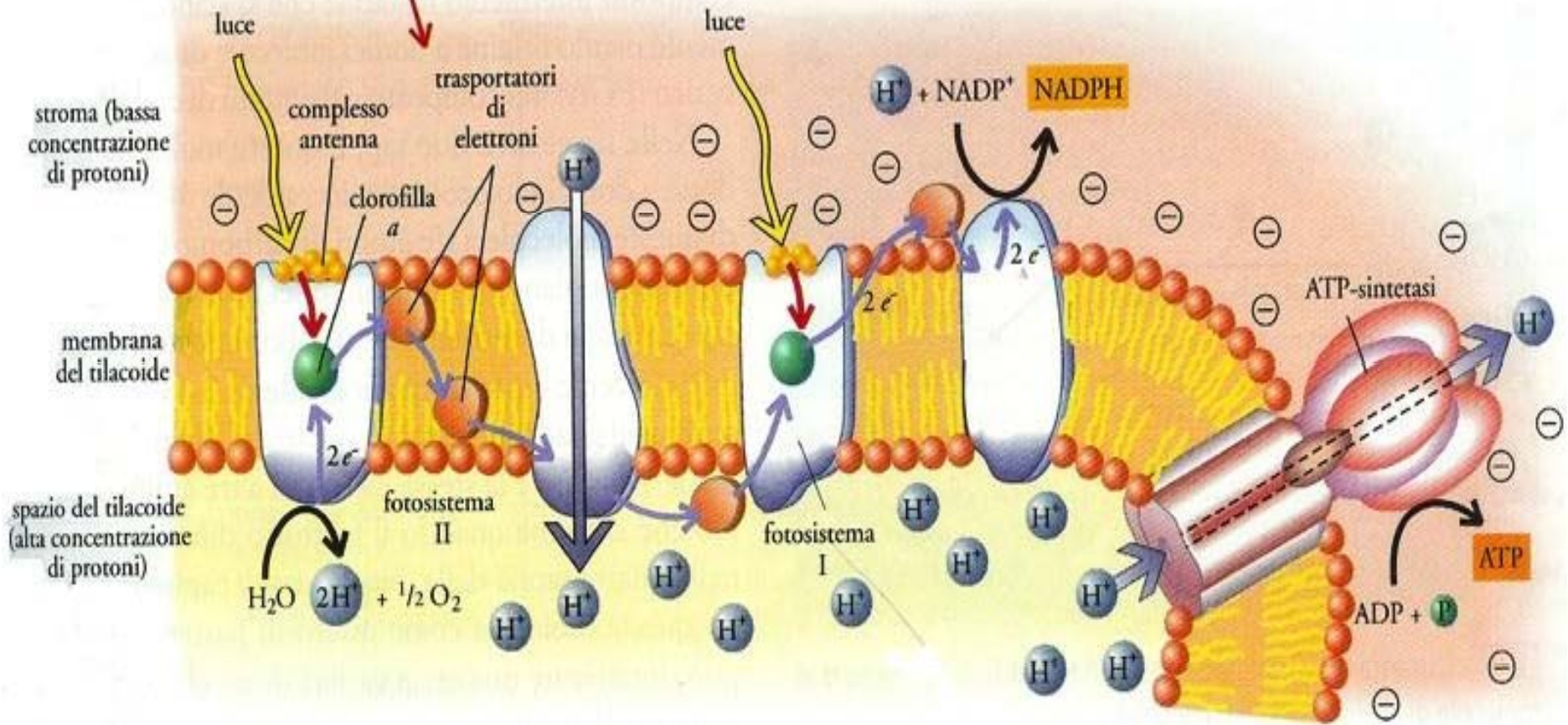
- Lo stroma diventa più alcalino
- Il lume diventa più acido

Il gradiente di pH consente la fotofosforilazione

*I tilacoidi sono impermeabili sia agli H^+ che agli altri ioni
tranne quando sono trasportati dall'ATP-Sintetasi*



9.10 Disposizione dei fotosistemi I e II e del complesso di enzimi ATP-sintetasi all'interno della membrana di un tilacoide.



L'ATP-SINTETASI è un grosso complesso enzimatico

Formato da 2 parti:

1. **CF₀** porzione idrofobica legata alla membrana

1. **CF₁** porzione sorgente nello stroma formata da polipeptidi di tipo **α e β**

I siti catalitici sono sui siti **β**

I siti **α** hanno funzioni regolatrici

CF₀ = **canale trans-membrana**

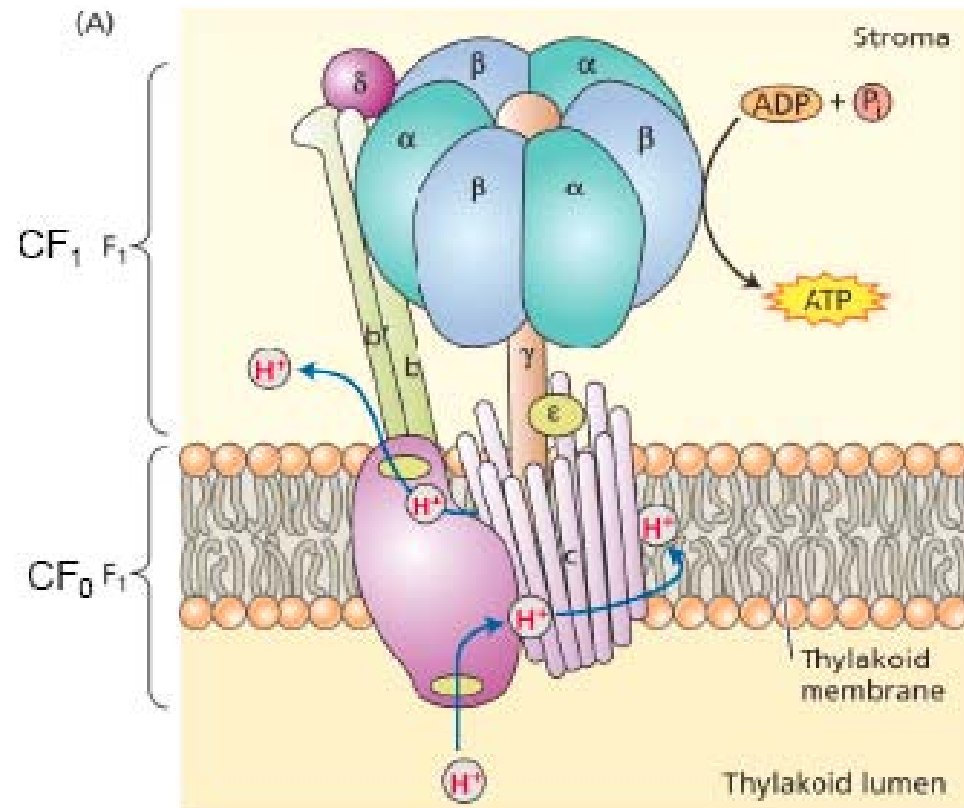
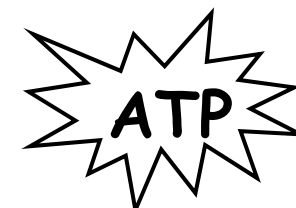
attraverso il quale passano gli H⁺

Il trasporto di H⁺ provoca **modificazioni strutturali** nella

ATP-Sintetasi



Legame tra ADP + Pi



esiste anche una catena di trasporto ciclico di elettroni

Il PSI riduce la Fdx

Fdx_{red} riduce

il PQ \longrightarrow PQH₂ del cit *b₆f*

non servono gli e- del PSII



**SI ATP
NO NADPH**

In condizioni particolari:

- Piante sottobosco o luce debole
- Se la fissazione di CO₂ richiede apporto addizionale di ATP
- Abbondanza di NADPH

*è utilizzato solo il PSI
il PSII non funziona*

