

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

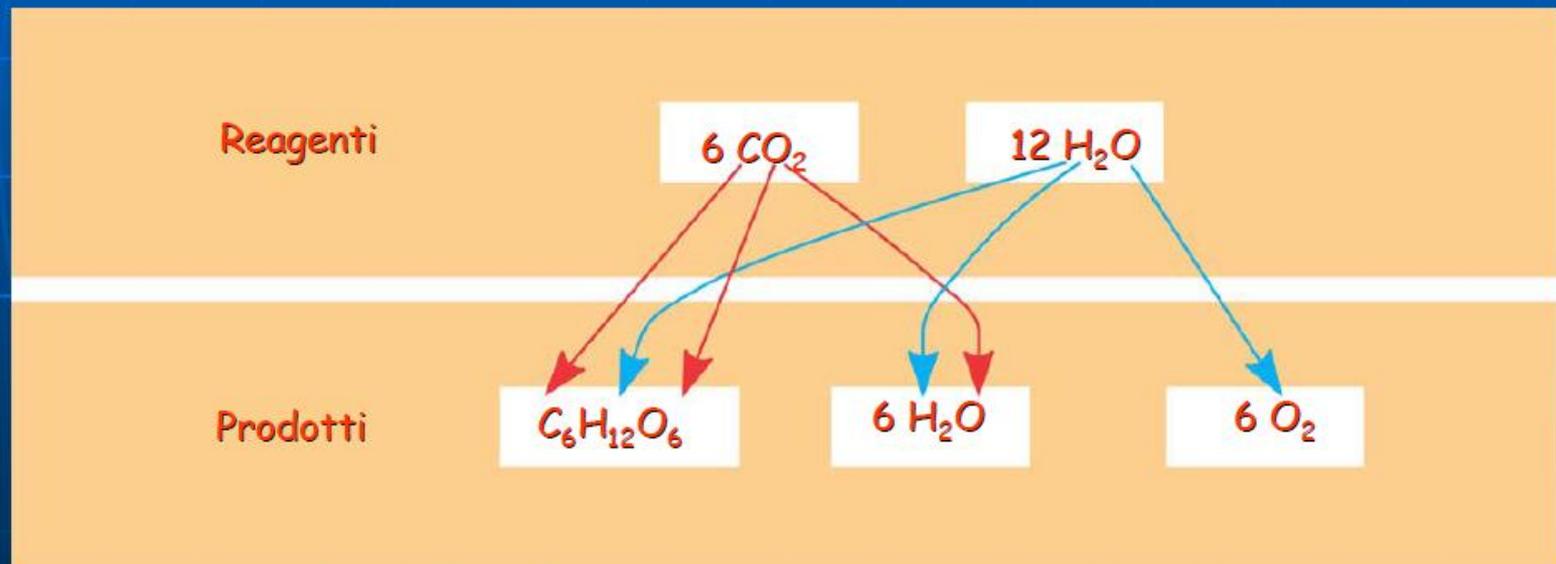


I **carboidrati** formati contengono più energia rispetto ai prodotti di partenza CO_2 e H_2O

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



La fotosintesi è un processo redox in cui la molecola di H_2O si ossida e la CO_2 si riduce



Alla base del processo c'è la scissione dell'acqua nei suoi componenti:

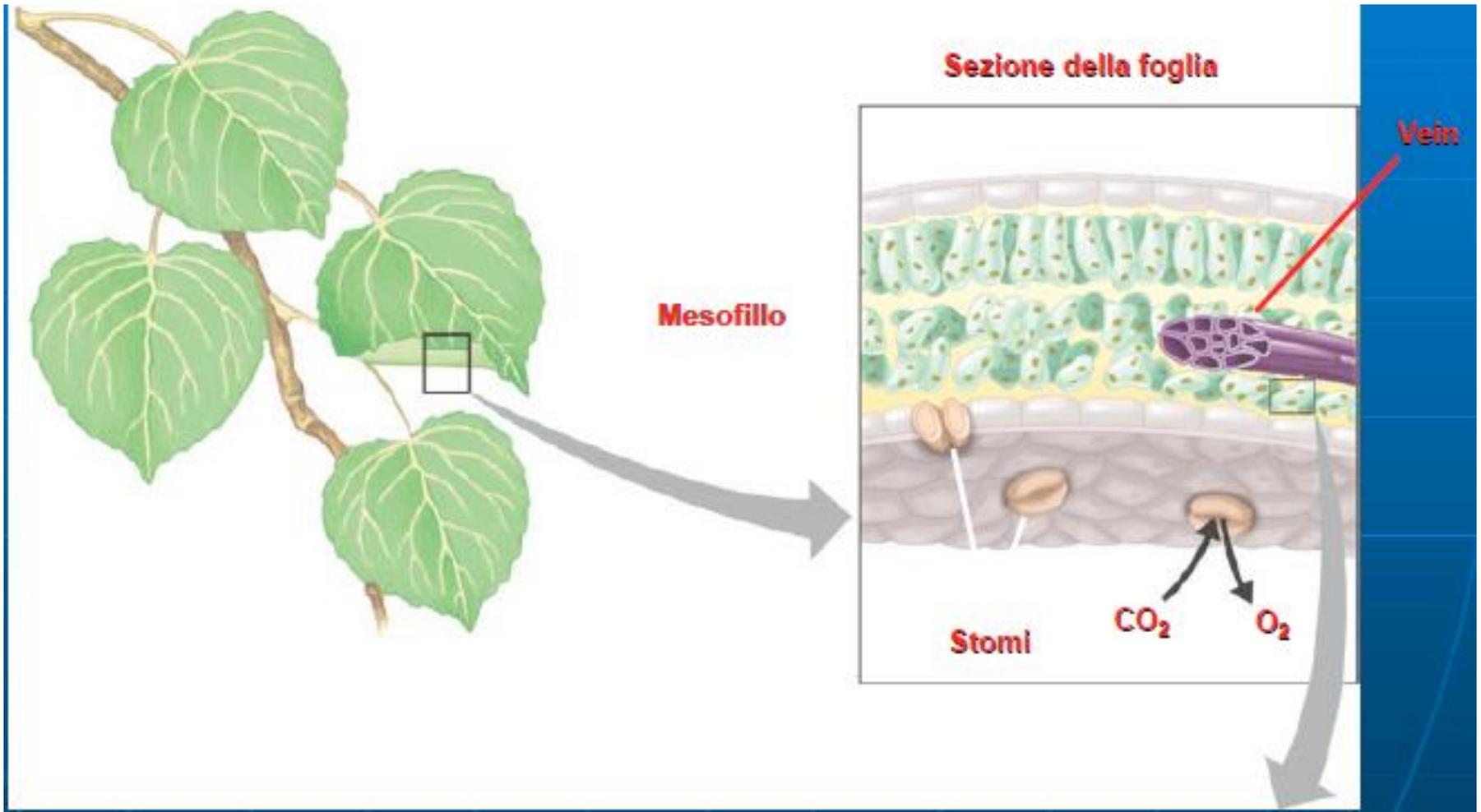


- L'ossigeno viene liberato sotto forma di gas O_2
- L'idrogeno sotto forma di ioni H^+ ed elettroni

L'acqua è una molecola stabile.

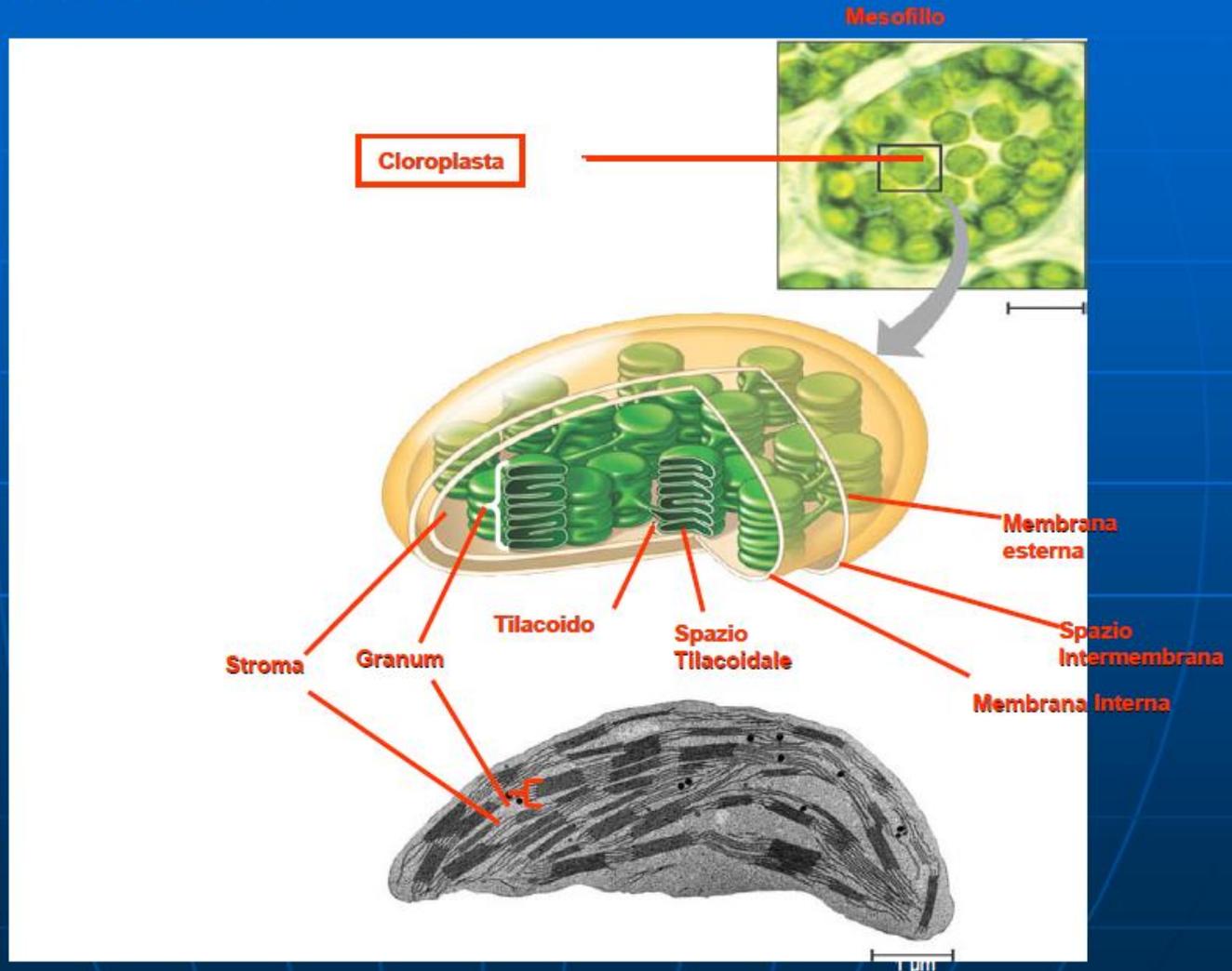
Attraverso la **fotolisi = scissione per mezzo della luce**

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



La foglia è la sede della fotosintesi

I cloroplasti sono gli organuli citoplasmatici deputati al processo di fotosintesi



FOTOSINTESI



Fase luminosa

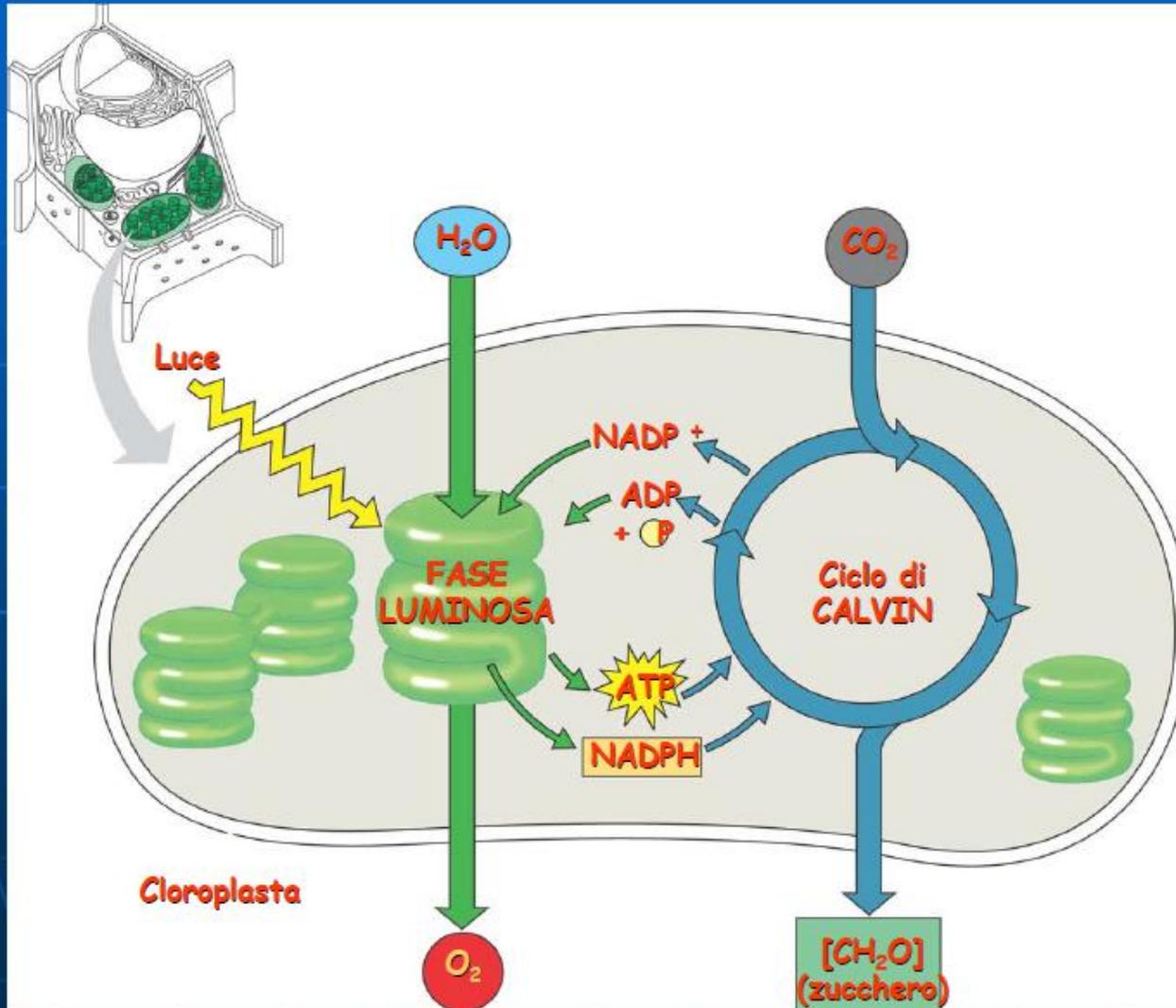
Avviene nei grana
Scinde l' H_2O
Rilascia O_2
Produce ATP ed NADPH

Ciclo di Calvin

Avviene nello stroma del cloroplasto
Produce zuccheri dalla CO_2
Consuma ATP come energia ed NADPH come potere riducente

Le 2 Fasi **non** avvengono in tempi diversi

Una visione d'insieme del processo di fotosintesi



La radiazione luminosa è costituita da **fotoni**,

Ogni fotone possiede una certa quantità di energia = quanto

teoria quantistica:

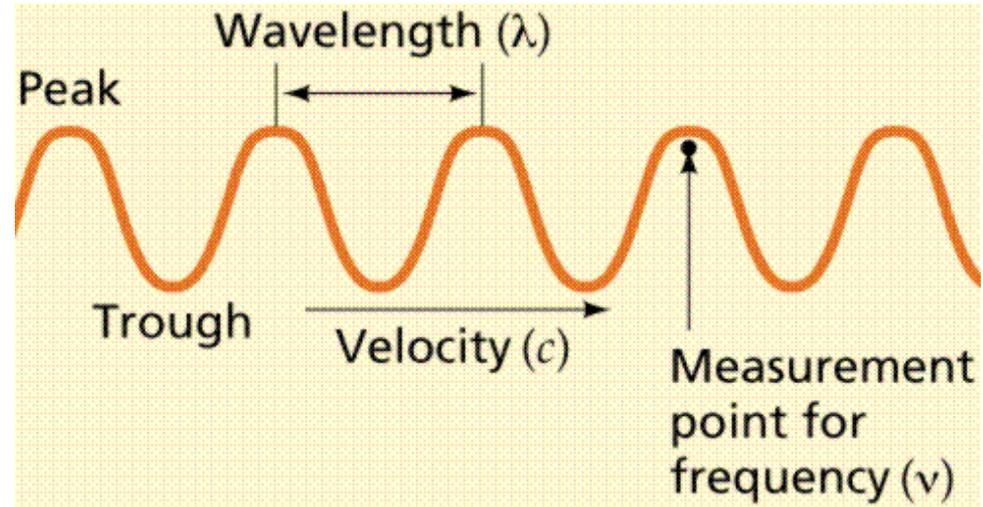
***Il contenuto energetico della luce non è continuo
ma è liberato in pacchetti energetici = quanti***

I fotoni colpiscono i pigmenti fotosintetici trasferendo quanti di energia che eccitano gli elettroni portandoli ad un livello energetico più alto

La luce ha una propagazione di tipo ondulatorio ed è dotata di una lunghezza d'onda caratteristica, dalla quale dipende la quantità di energia trasportata . (**teoria ondulatoria**).

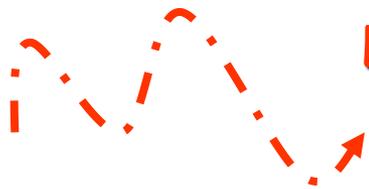
L'onda è caratterizzata da una

- 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 $E = h \nu$ (h = cost di Planck)

è inversamente proporzionale alla λ :

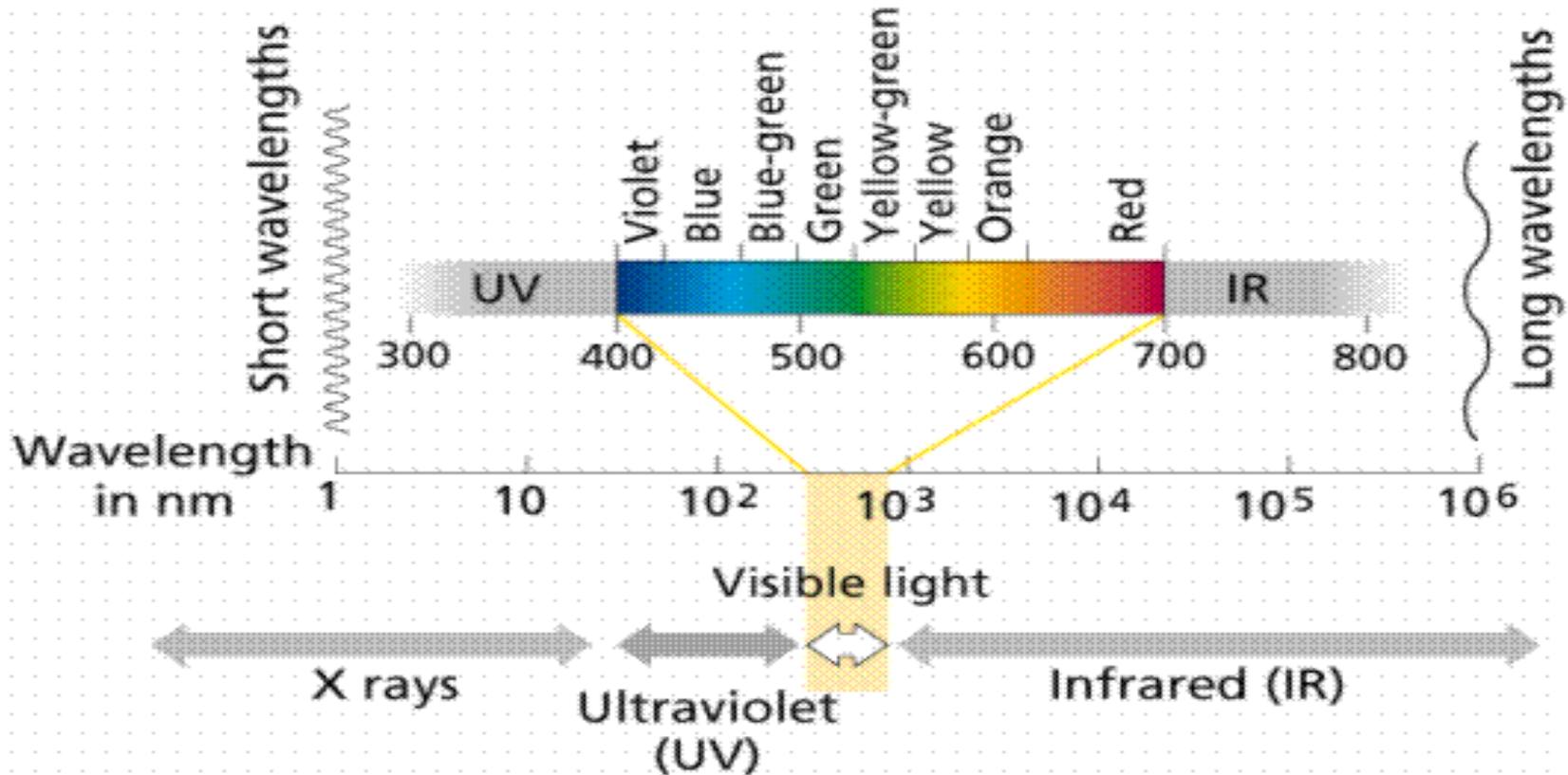
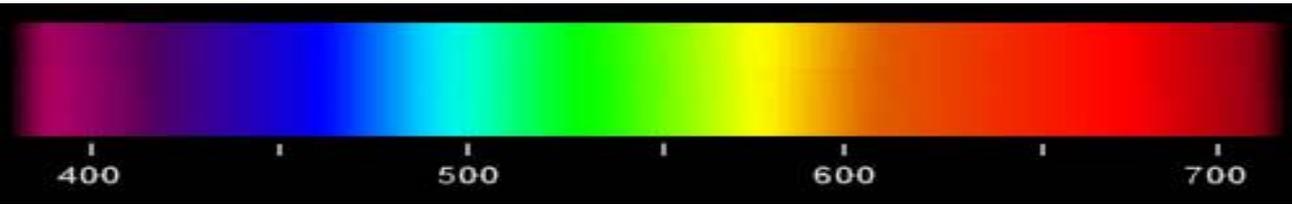


L'energia va diminuendo all'aumentare della lunghezza d'onda

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

La luce del sole è un insieme di fotoni con frequenze diverse.

La regione del visibile è quella che possiamo percepire comprende frequenze comprese fra la



La nostra atmosfera è trasparente alla luce visibile

La regione del 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.

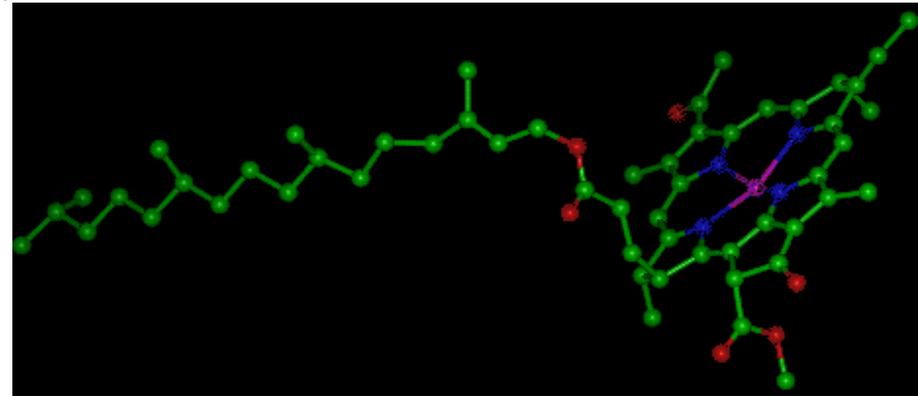
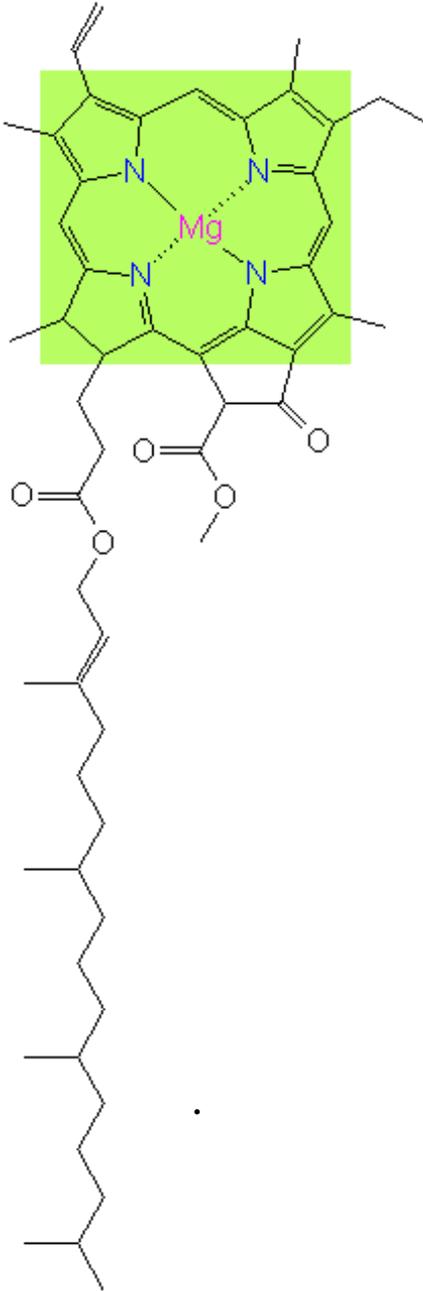
PIGMENTI FOTOSINTETICI

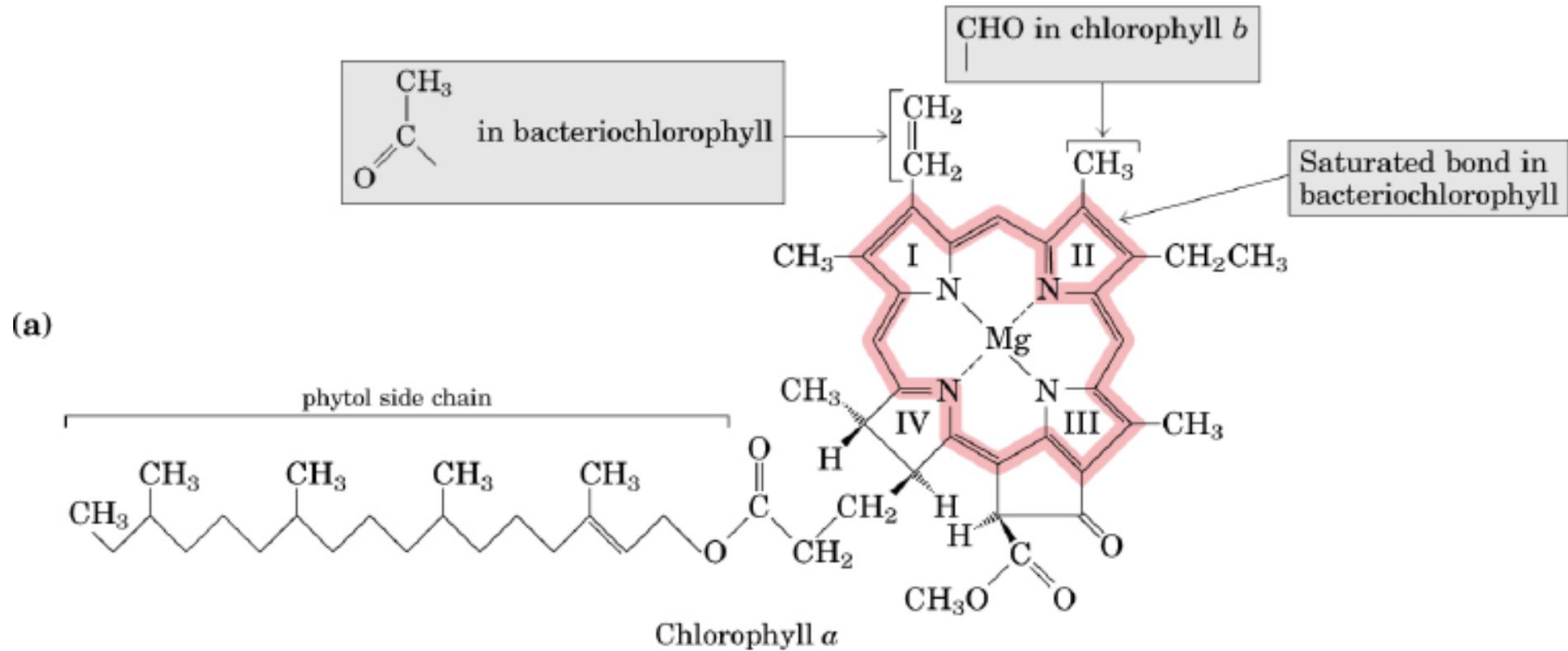
CLOROFILLE

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.

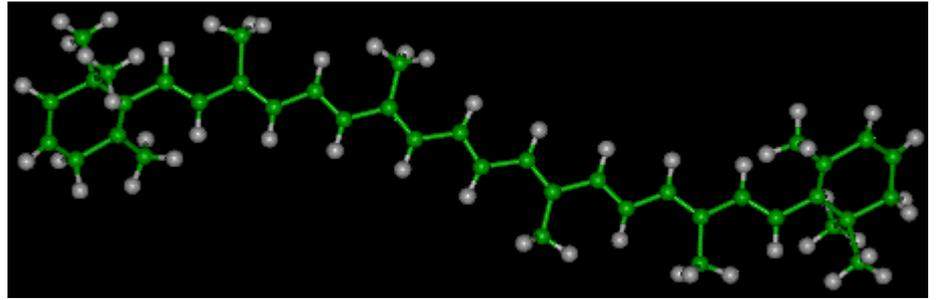
la lunga catena idrocarburica "fitolo" permette l'ancoraggio della clorofilla allo strato lipidico della membrana dei tilacoidi





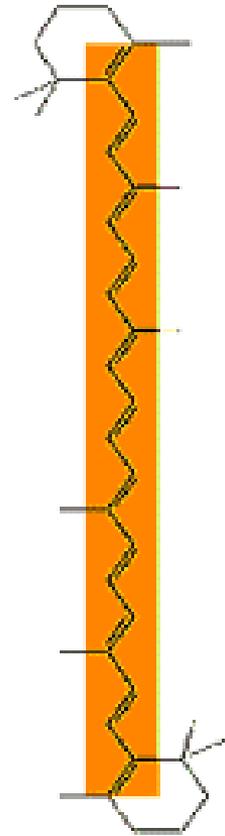
La clorofilla b è un pigmento accessorio

I CAROTENOIDI



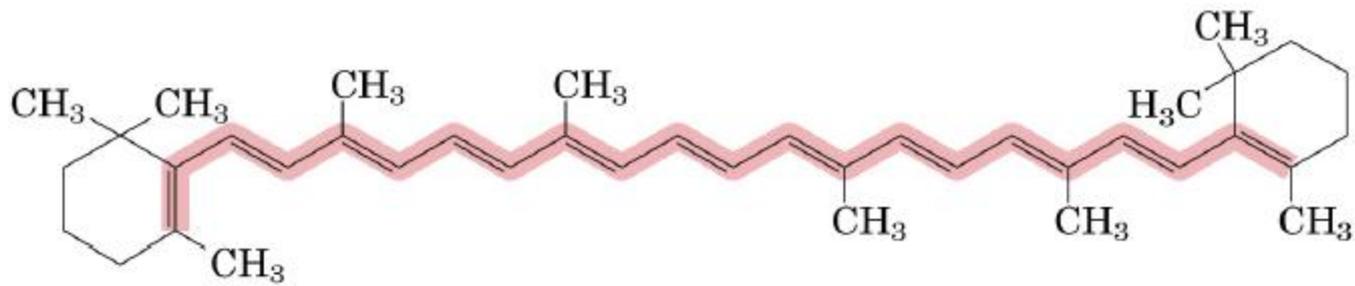
La molecola del β -carotene è caratterizzata da undici doppi legami coniugati.

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.



β -carotene

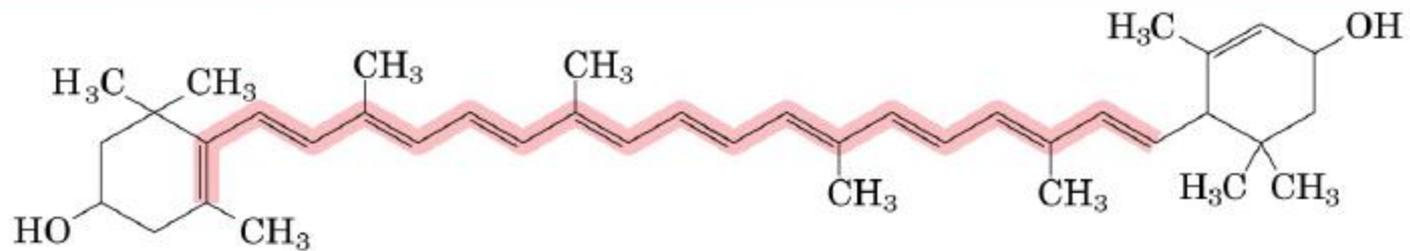
(c)



β -Carotene

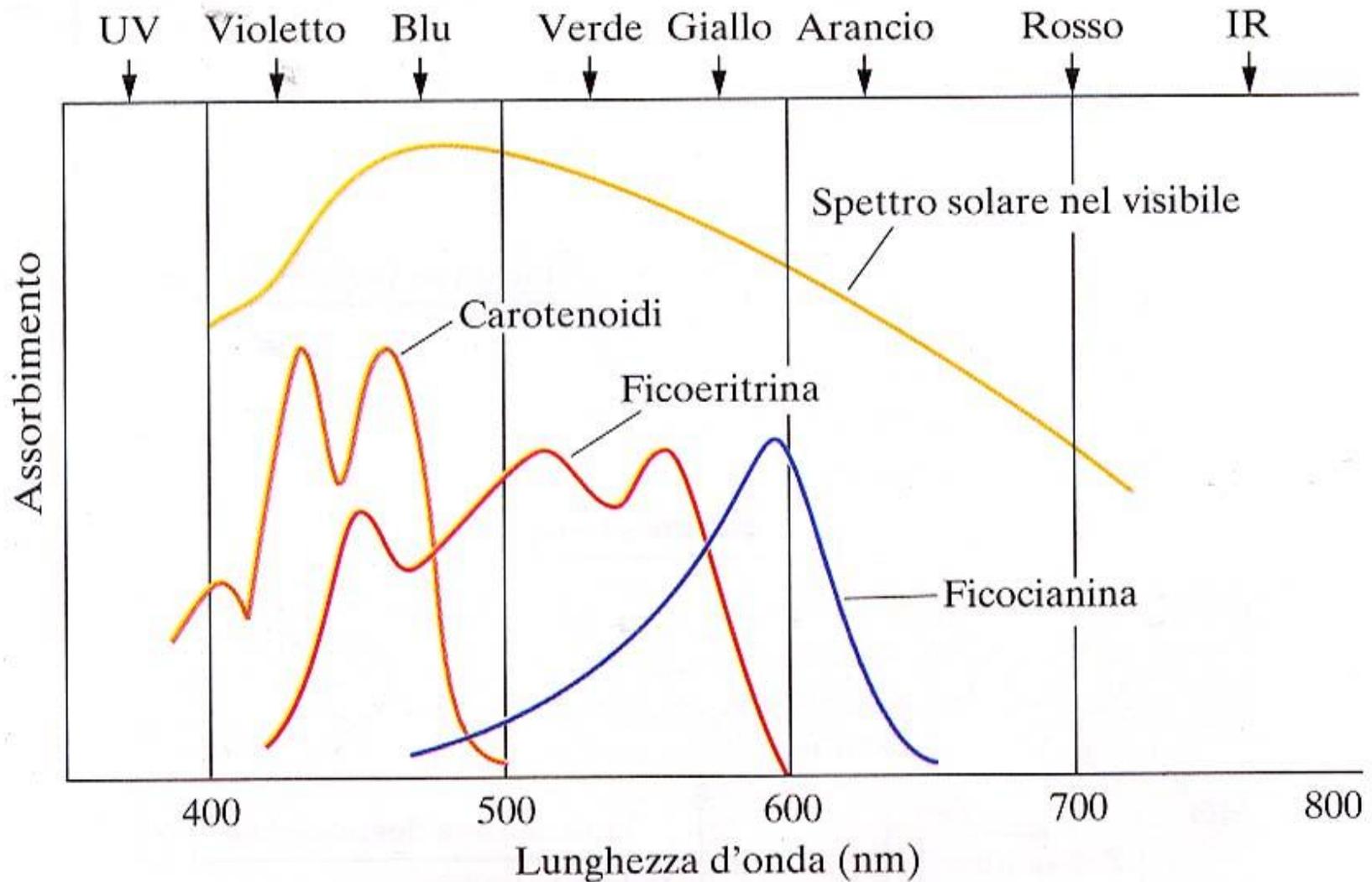
Luteina

(d)



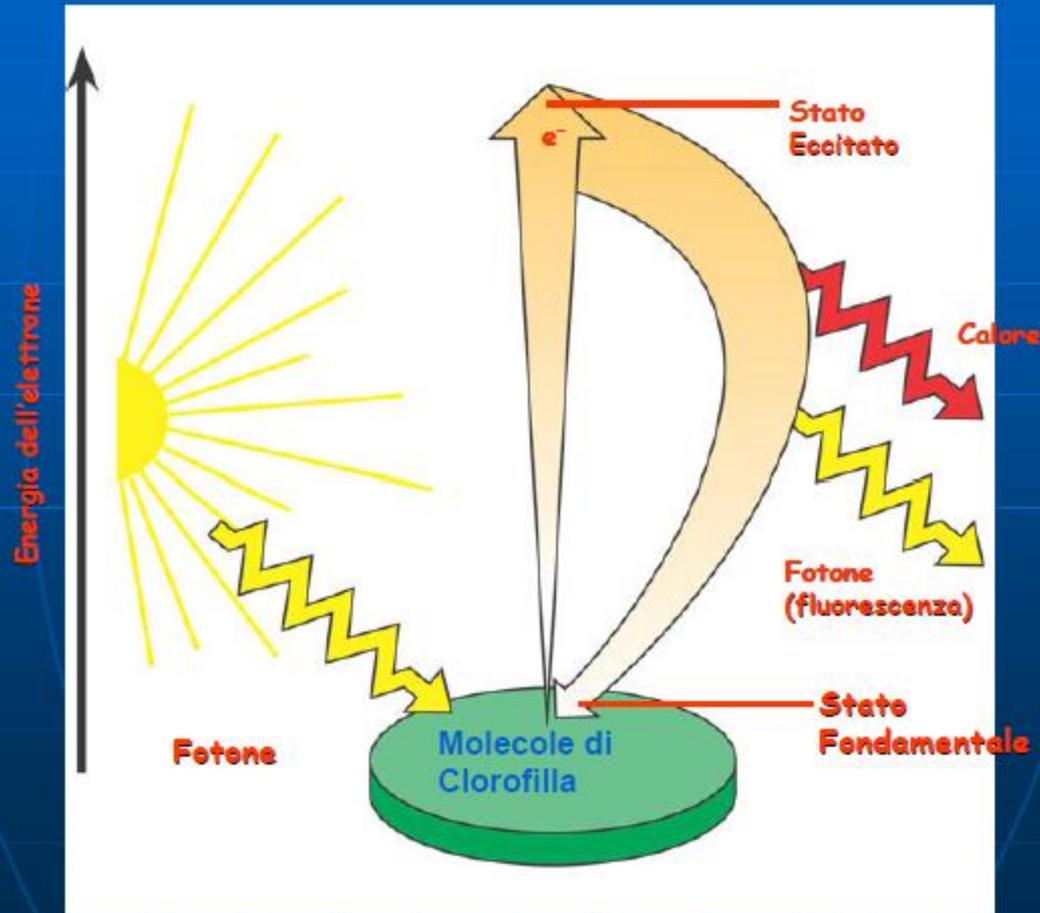
Lutein (xanthophyll)

(B) Altri pigmenti fotosintetici



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

- Quando un pigmento assorbe la luce
 - Esso va da uno stato fondamentale ad uno stato eccitato, instabile



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 ritorna allo stato fondamentale o ad uno eccitato a minore energia

4. Trasferimento dell'elettrone eccitato ad una molecola accettore



La clorofilla (Chl) assorbe un fotone passando a un livello energetico superiore o **stato eccitato** (Chl*) 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"**).

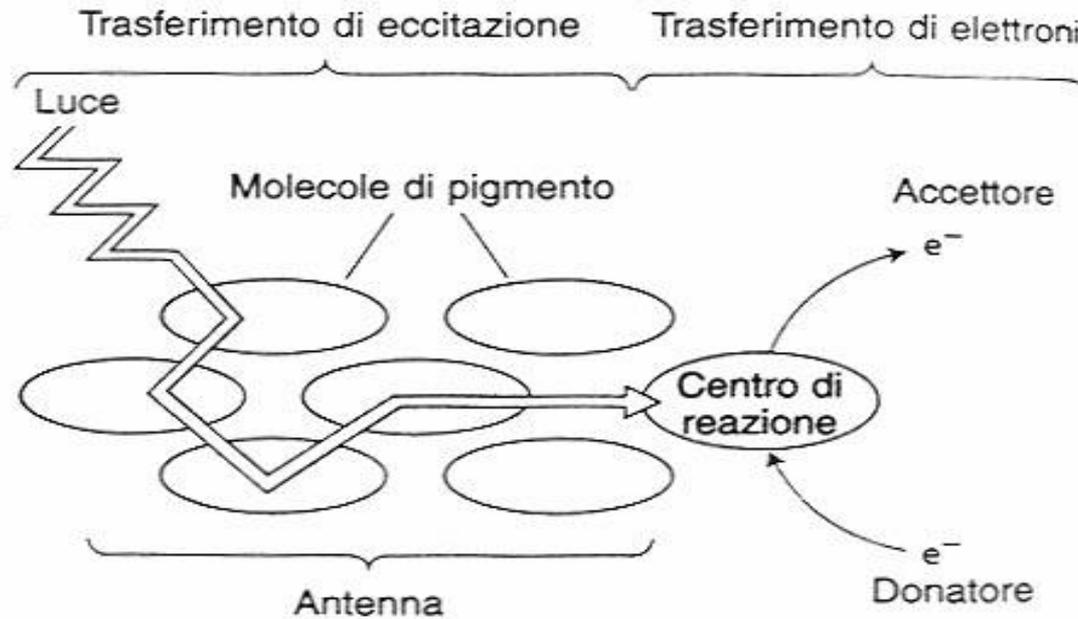
→ *La luce blu eccita la Chl a uno stato energetico superiore rispetto alla luce rossa*

*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 costituito da sole molecole di clorofilla
dove avvengono le reazioni chimiche**

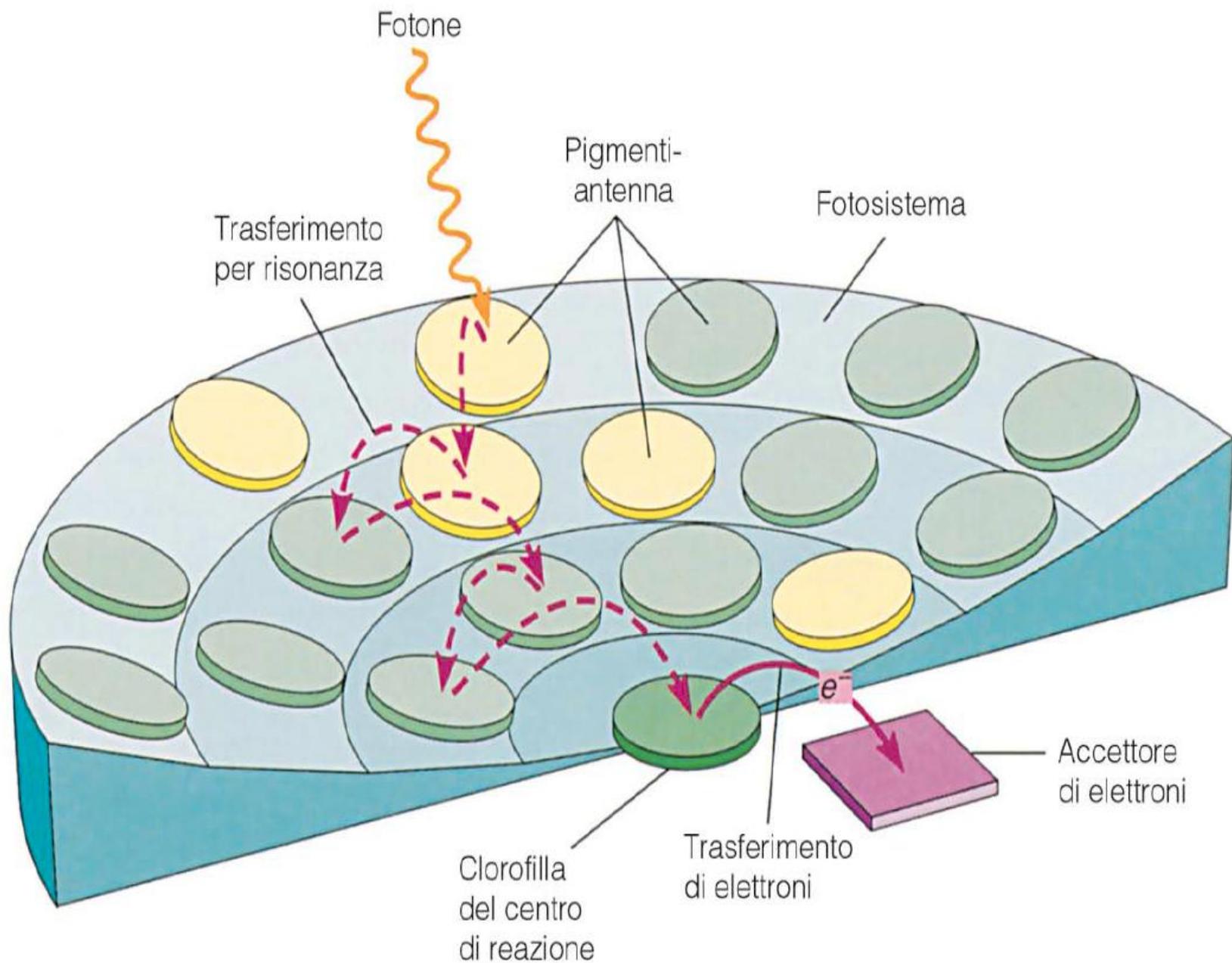


Nell'antenna il trasferimento dell'energia è un processo fisico:

- 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

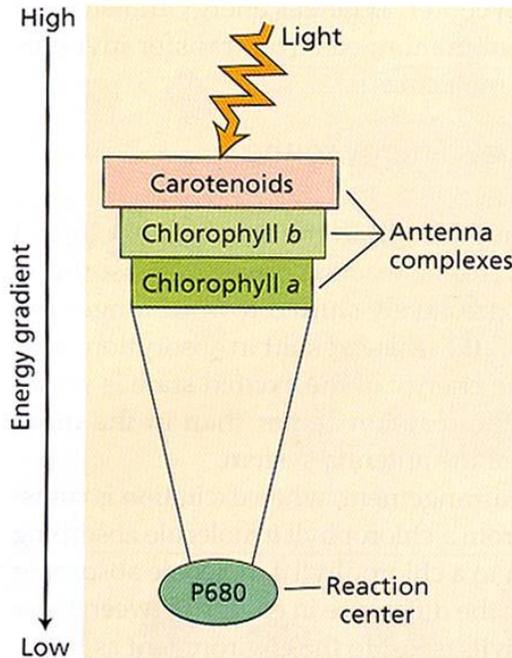
Lo stato energetico dei pigmenti aumenta con la distanza dal centro di reazione

➔ gradiente di energia assicura il trasferimento di eccitazione fino al Centro di reazione

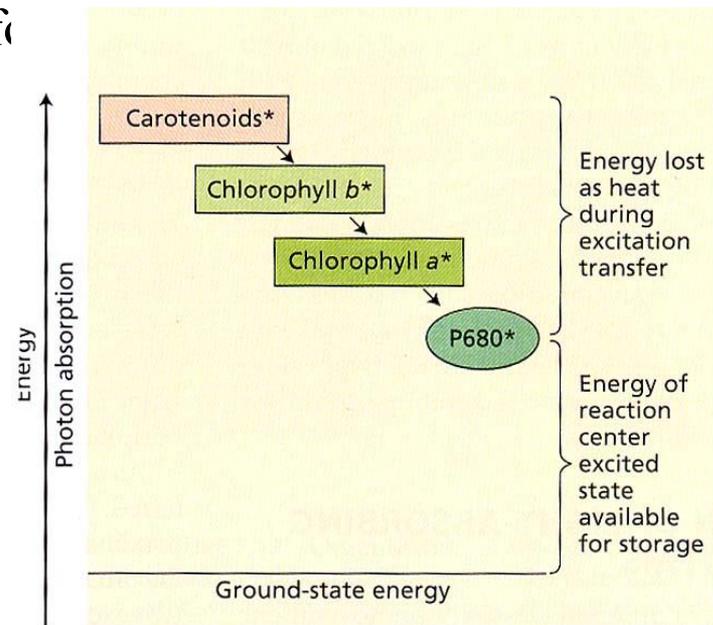
• il 99% dei fotoni assorbiti dai pigmenti antenna raggiunge il centro di reazione

• L'energia per

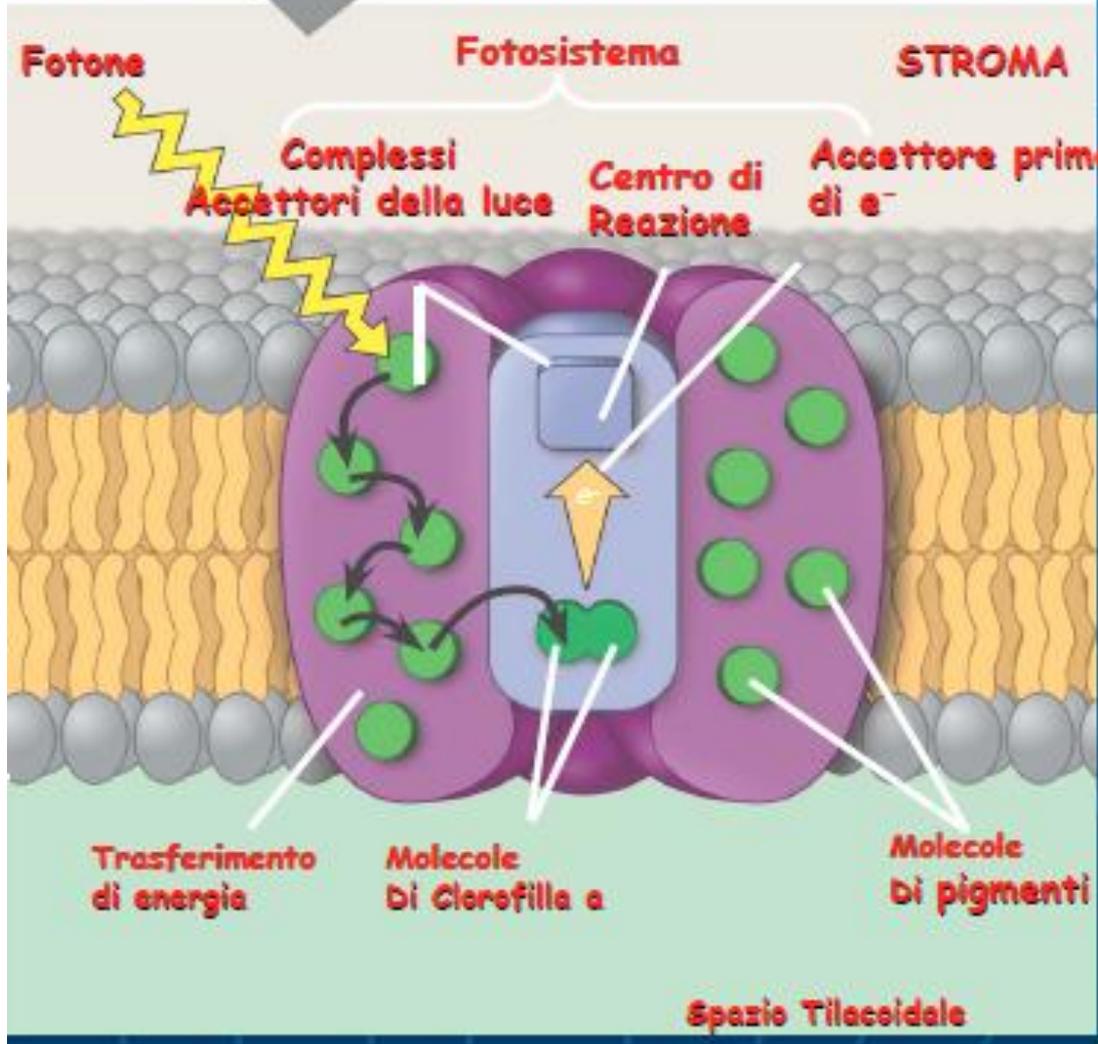
trasferimento di energia per risonanza



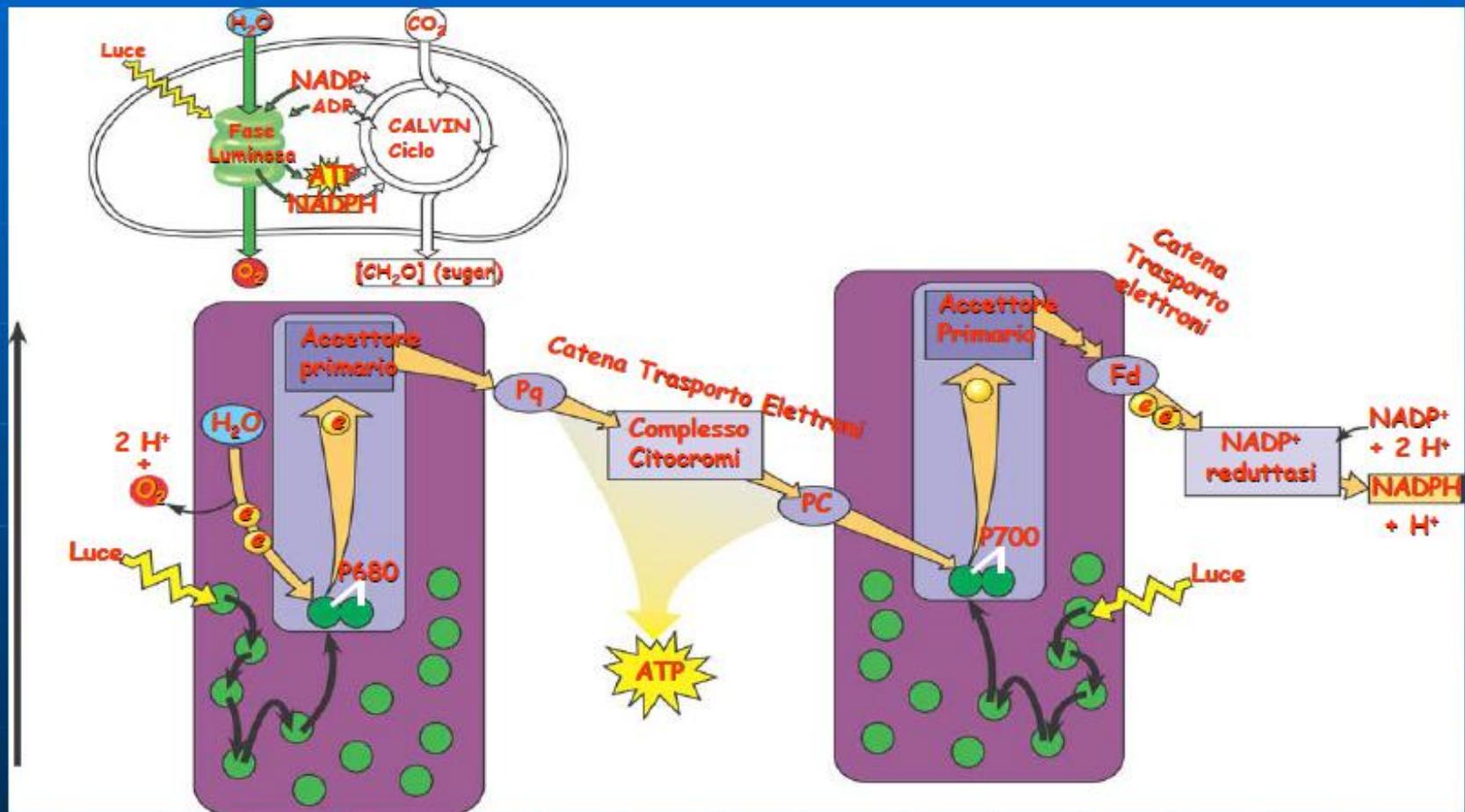
ofo



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



■ Produce NADPH, ATP, ed O_2



Fotosistema II
(PS II)

Fotosistema-I
(PS I)

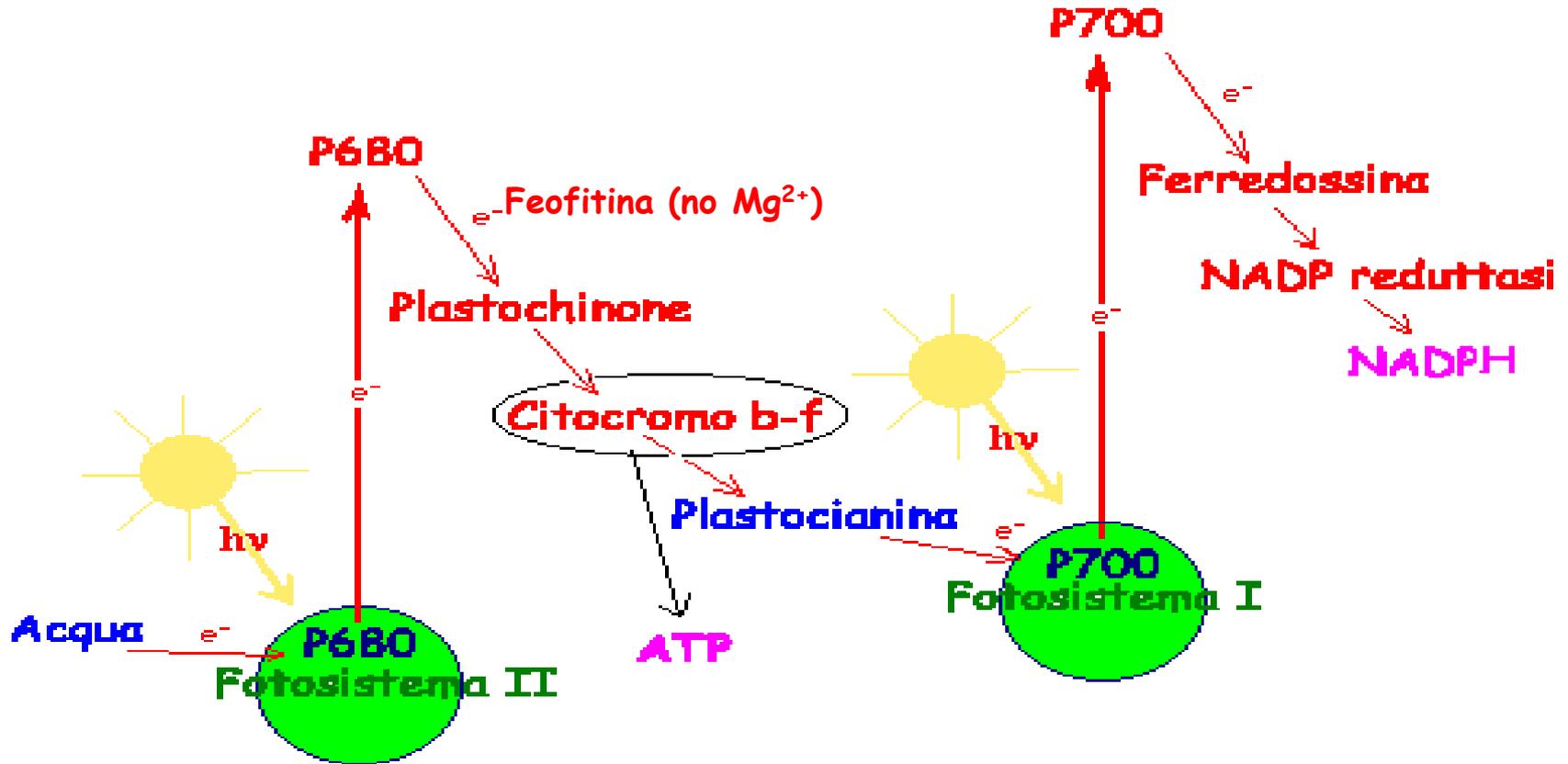
Lo schema Z fornisce informazioni sia di tipo cinetico che termodinamico sul movimento degli elettroni.

Energia

Sistema di trasporto elettronico

Segmento ATP

Segmento NADPH



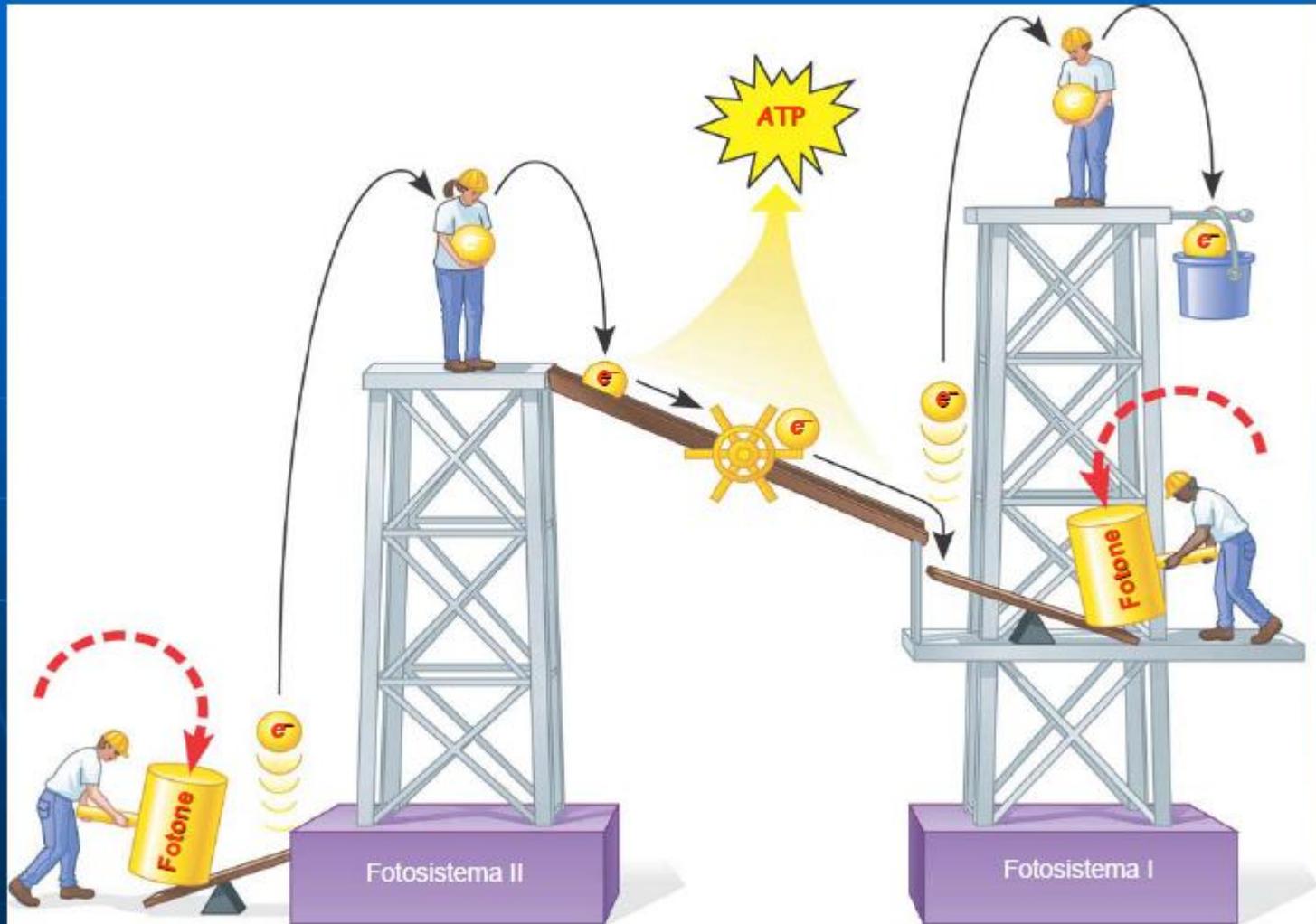
**Potenziale
elettrochimico**

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

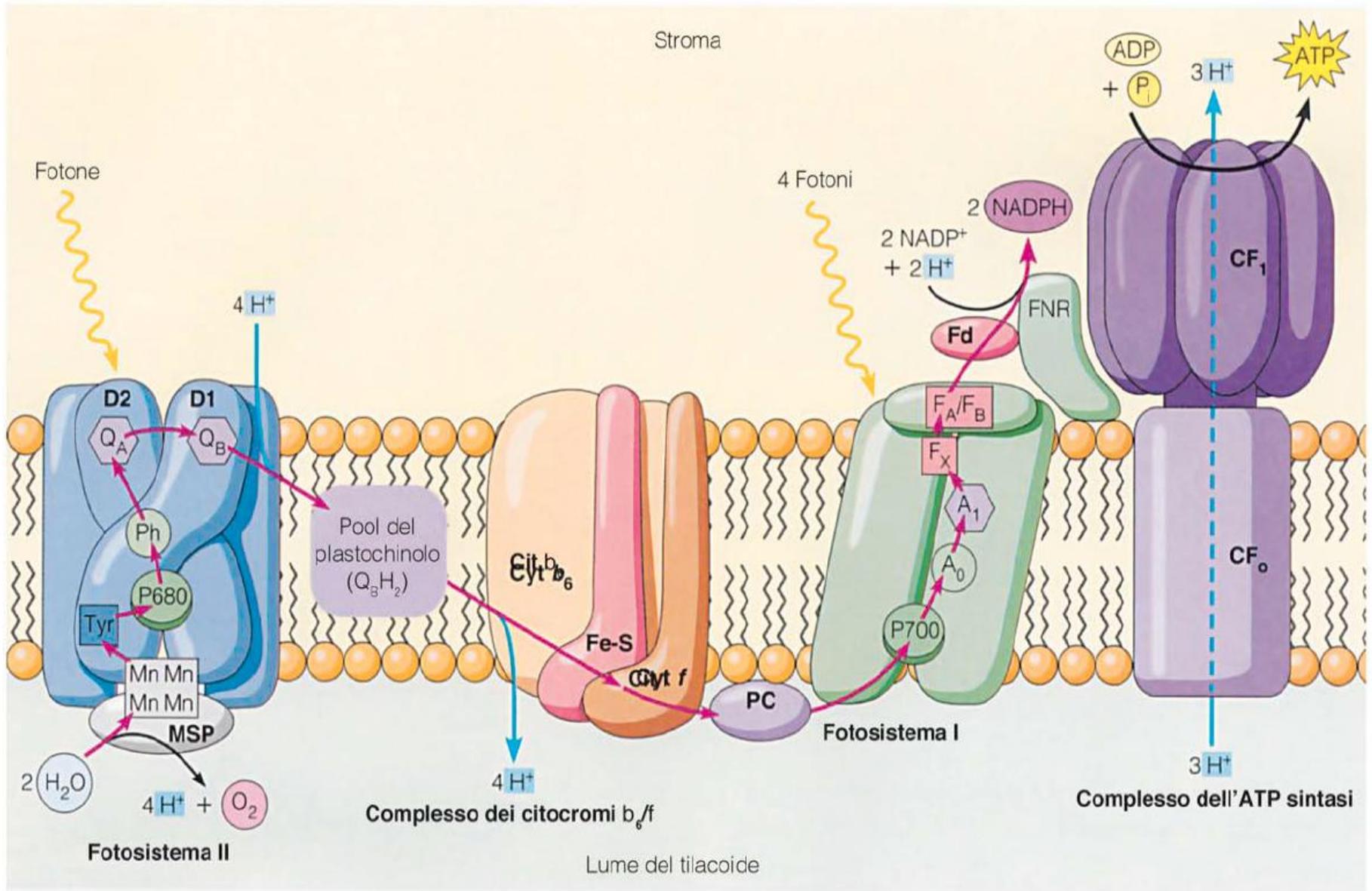
—————> a una molecola accettrice

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

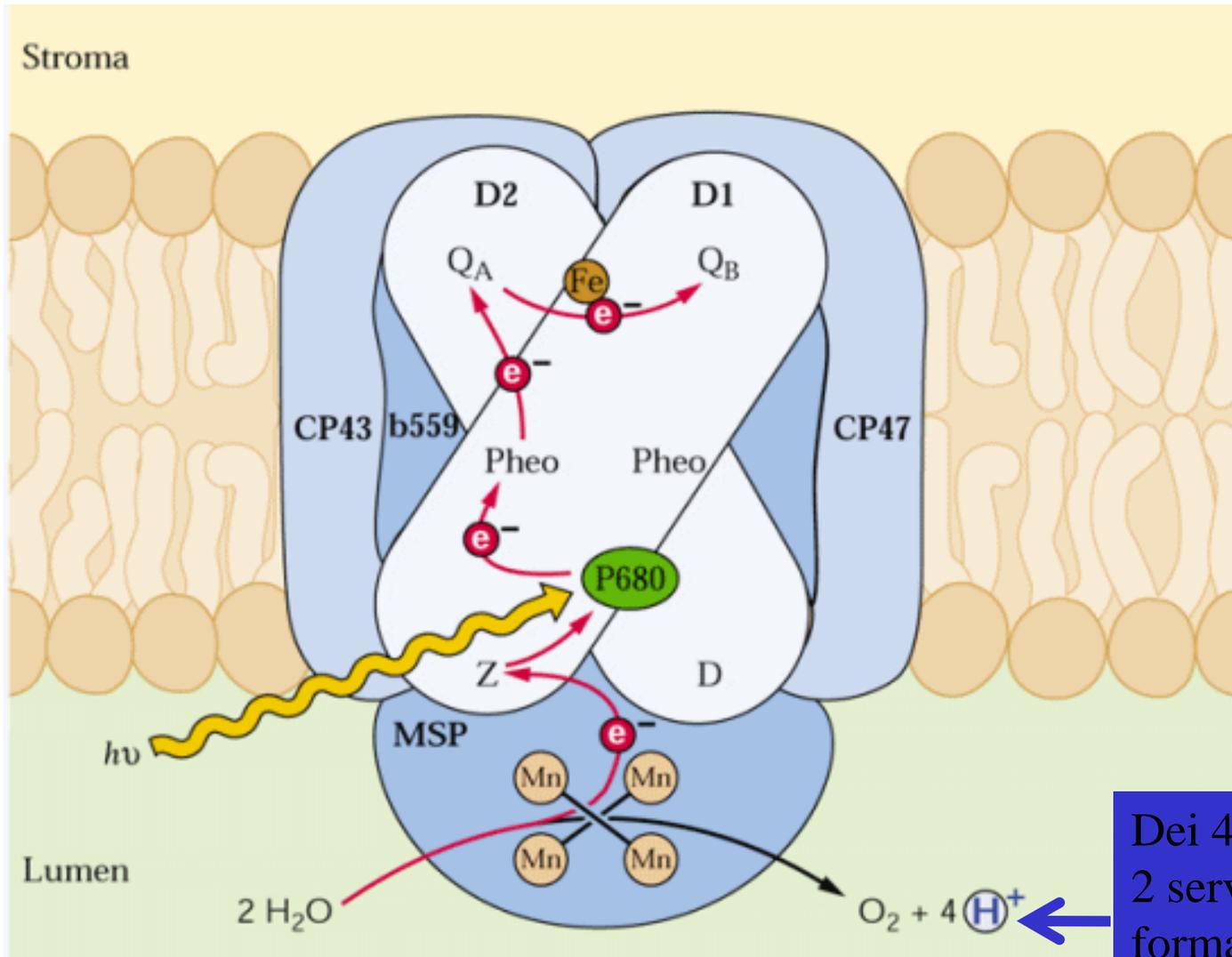
- **Il donatore iniziale è l'H₂O**
- **L'accettore finale è il NADP**

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

Fotosistema II (PS II)

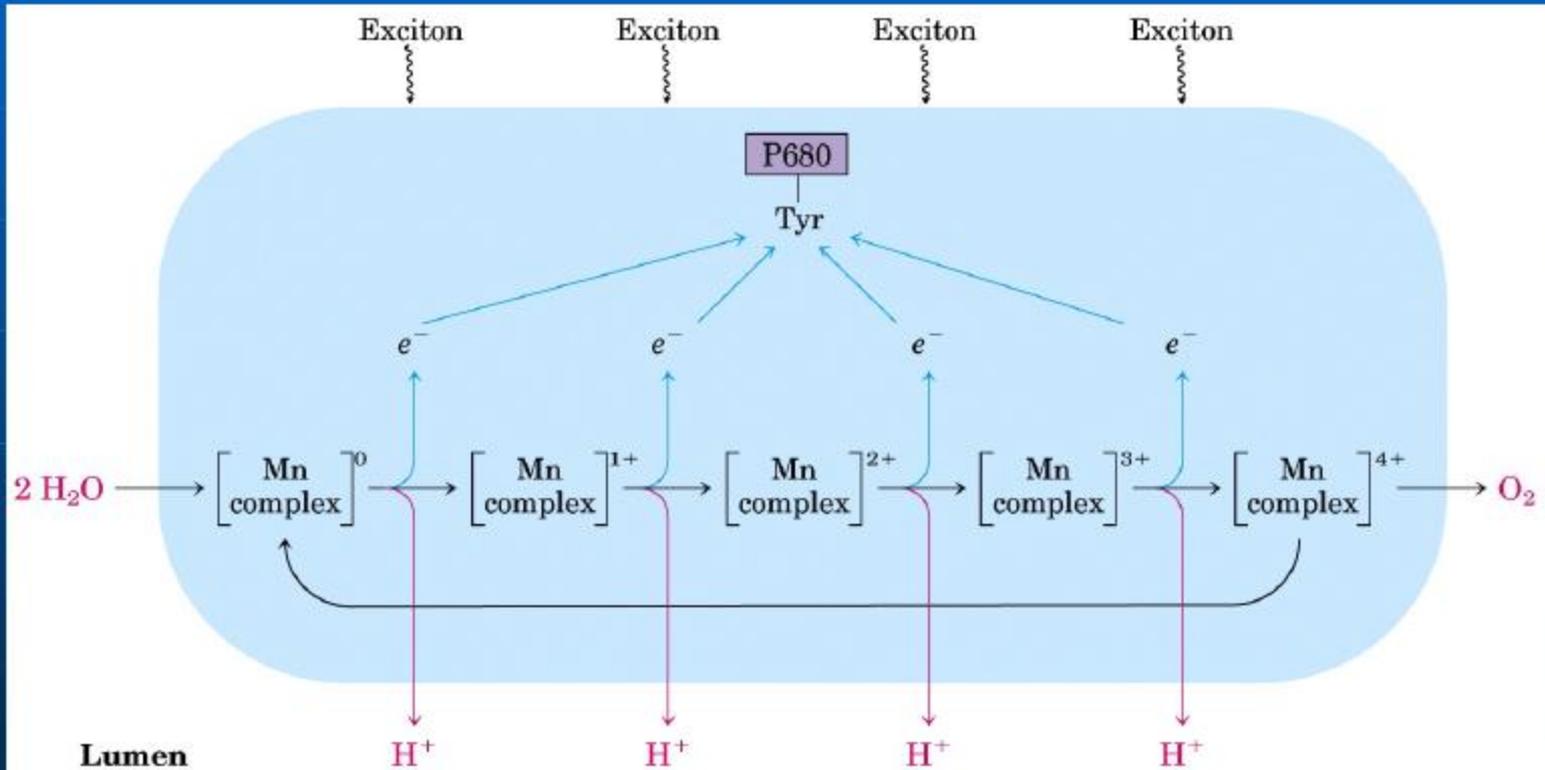
Antenna del PS II: due grossi polipeptidi trans-membrana chiamati CP43 e CP47 contenenti clorofilla a. Altre proteine accessorie (ACP) con ruolo di connessione tra complesso interno (CP) e LHC II (complesso mobile)

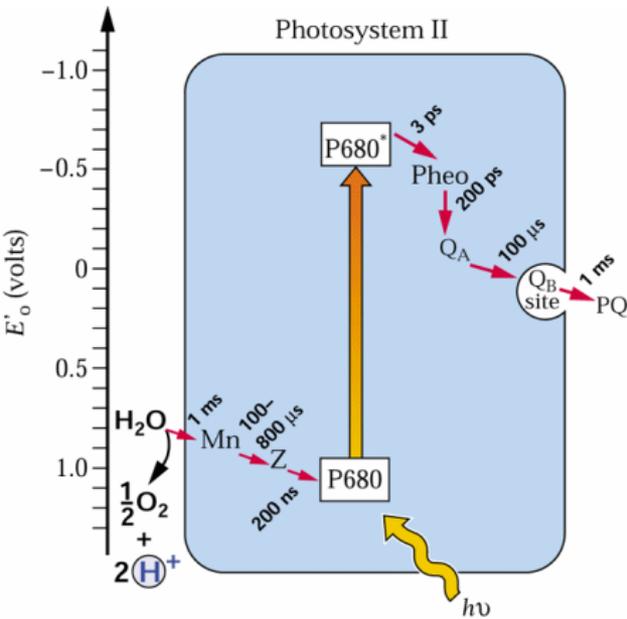
Mn: associato al lato luminale del tilacoide ai peptidi D1, D2, CP47. Il sito del Mn è protetto da proteine tra cui la Mn-stabilizing protein di 33kDa.

Cit b559: integrato nelle membrane tilacoidali, consiste di due peptidi di 4 e 9kDa con due gruppi eme a differente potenziale. È associato alle proteine D1-D2

Polipeptidi D: Proteina D1 di 32kDa e D2 sono integrali della membrana tilacoidale. D1 contiene il P680, la feofitina e il sito per l'accettore chinonico secondario QB. D1 Condivide con D2 il sito per QA.

COMPLESSO CHE SCINDE L'H₂O





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

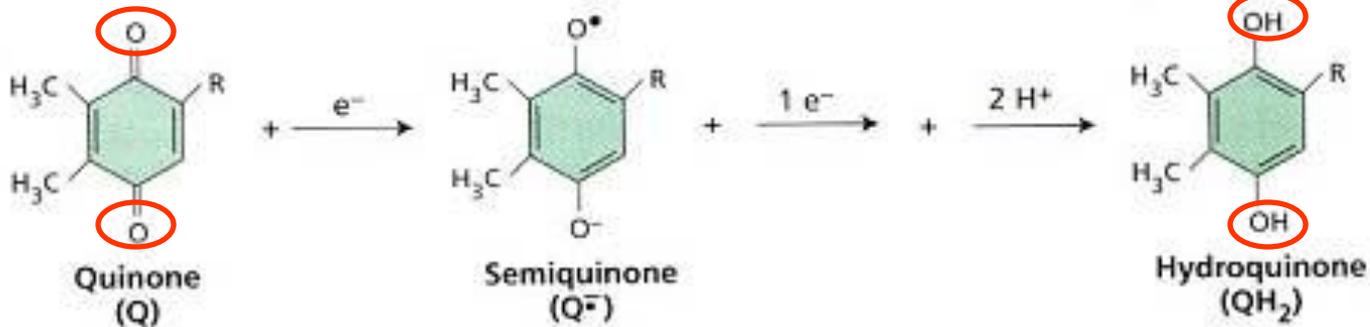
l'elettrone passa da Q_A^- a $Q_B \rightarrow Q_A$ e Q_B^-

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

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

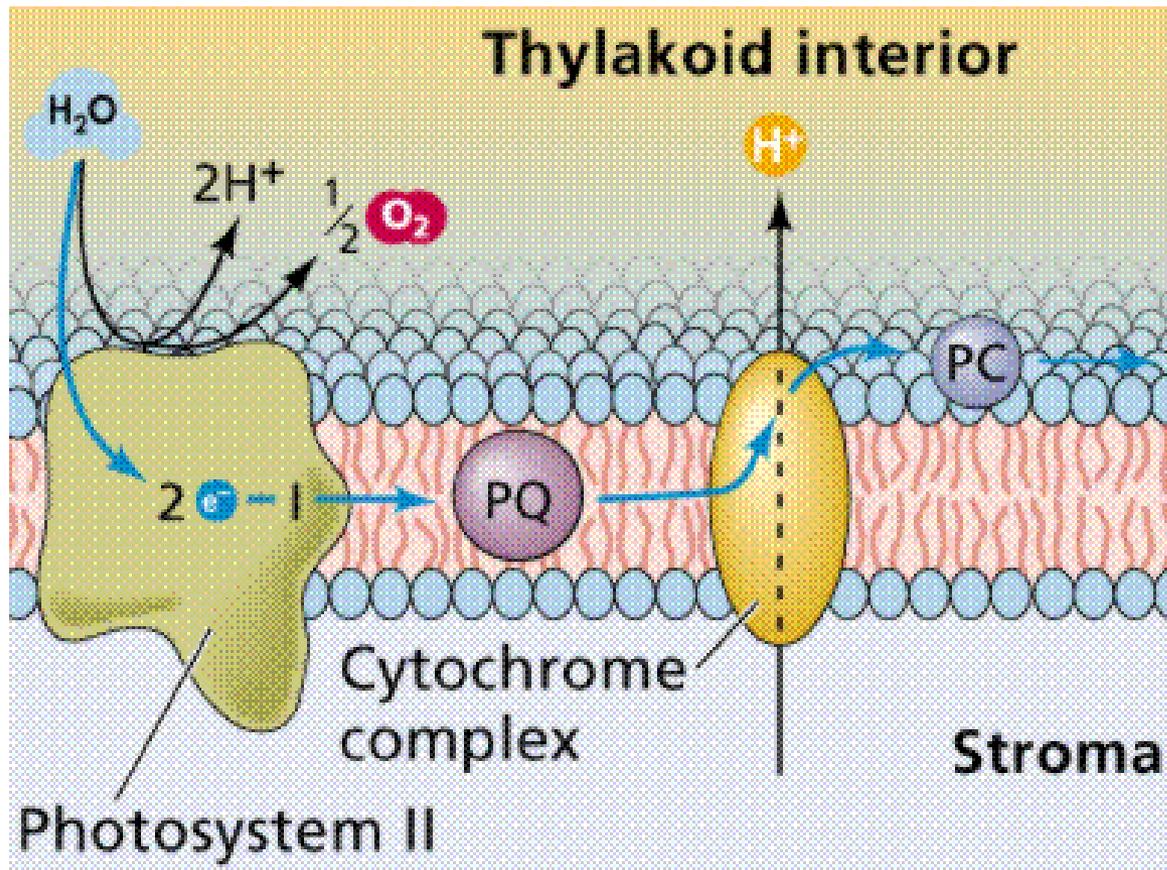


(plastoidrochinone
o plastochinolo)

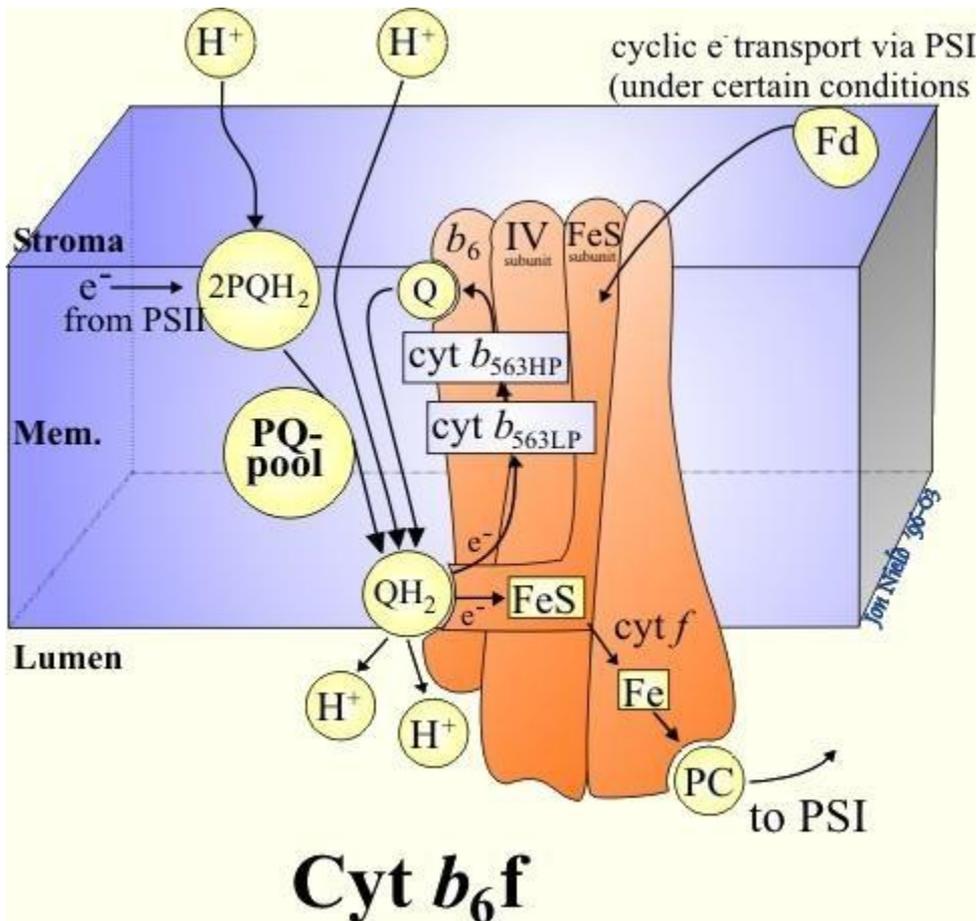


Q_BH_2 (mobile) \rightarrow

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

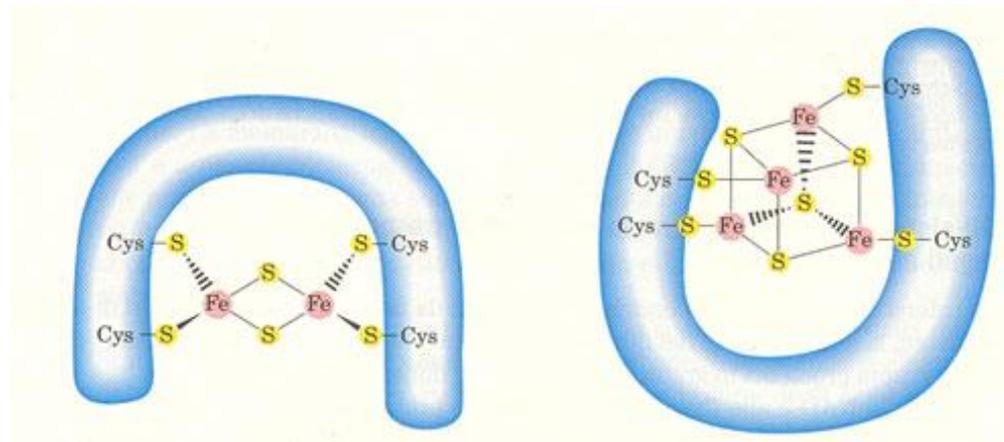
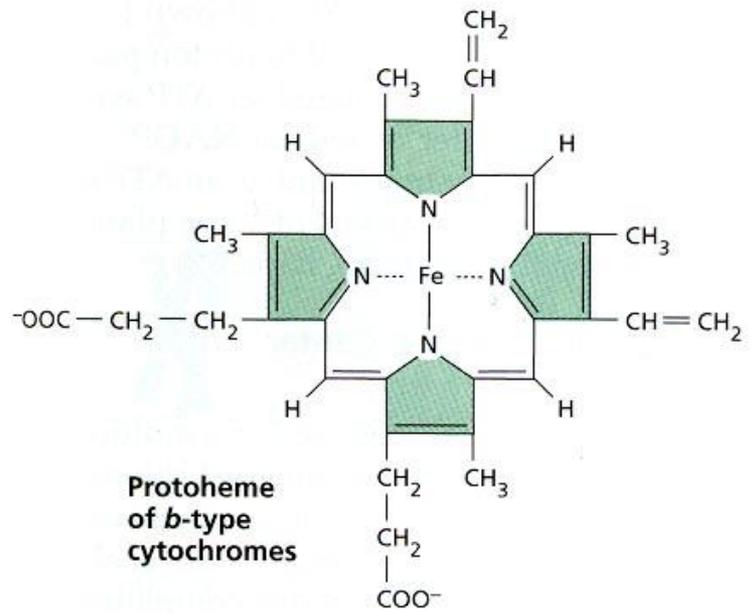


CITOCROMO *b6f*

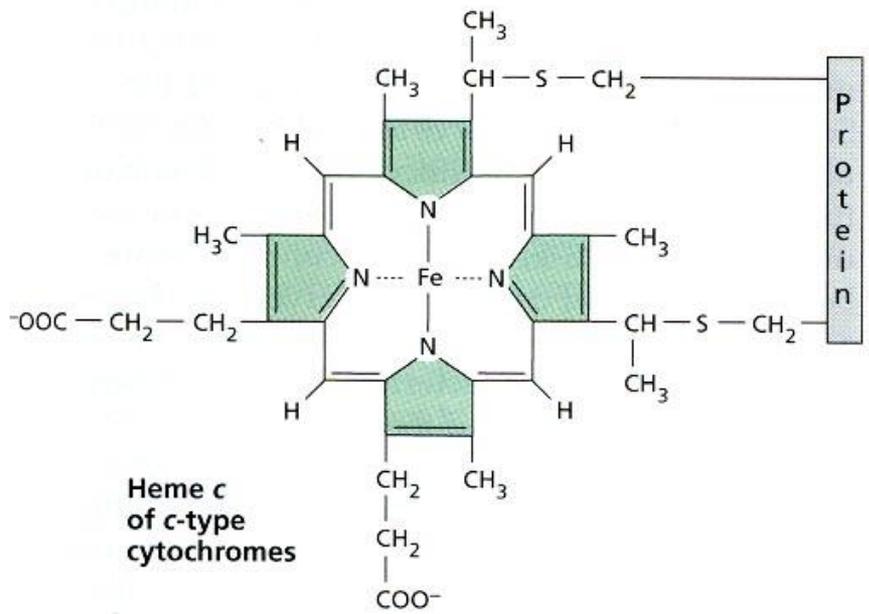


contiene tre carriers di
elettroni:

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



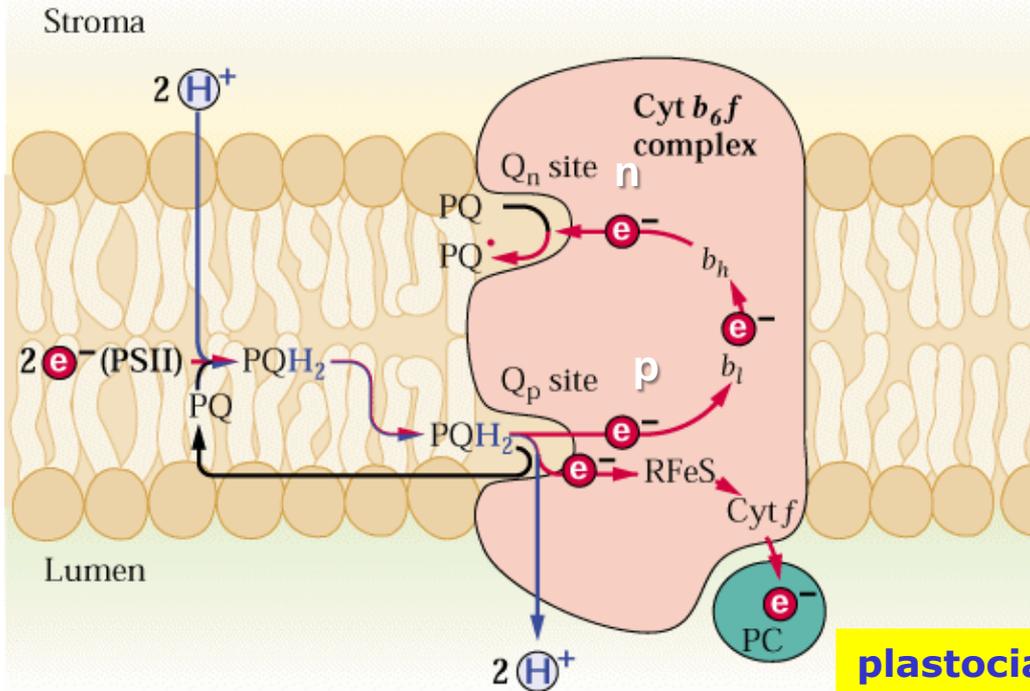
CICLO Q

ossidazione plastoidrochinone

un elettrone va verso il PS I

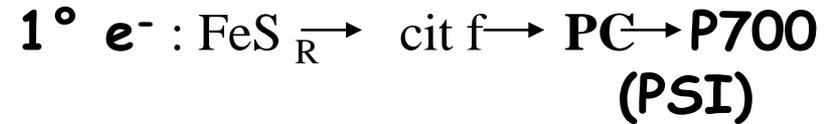
un elettrone innesca un processo ciclico

(A) First turnover



I° PQH_2 :

Lato p



Lato n



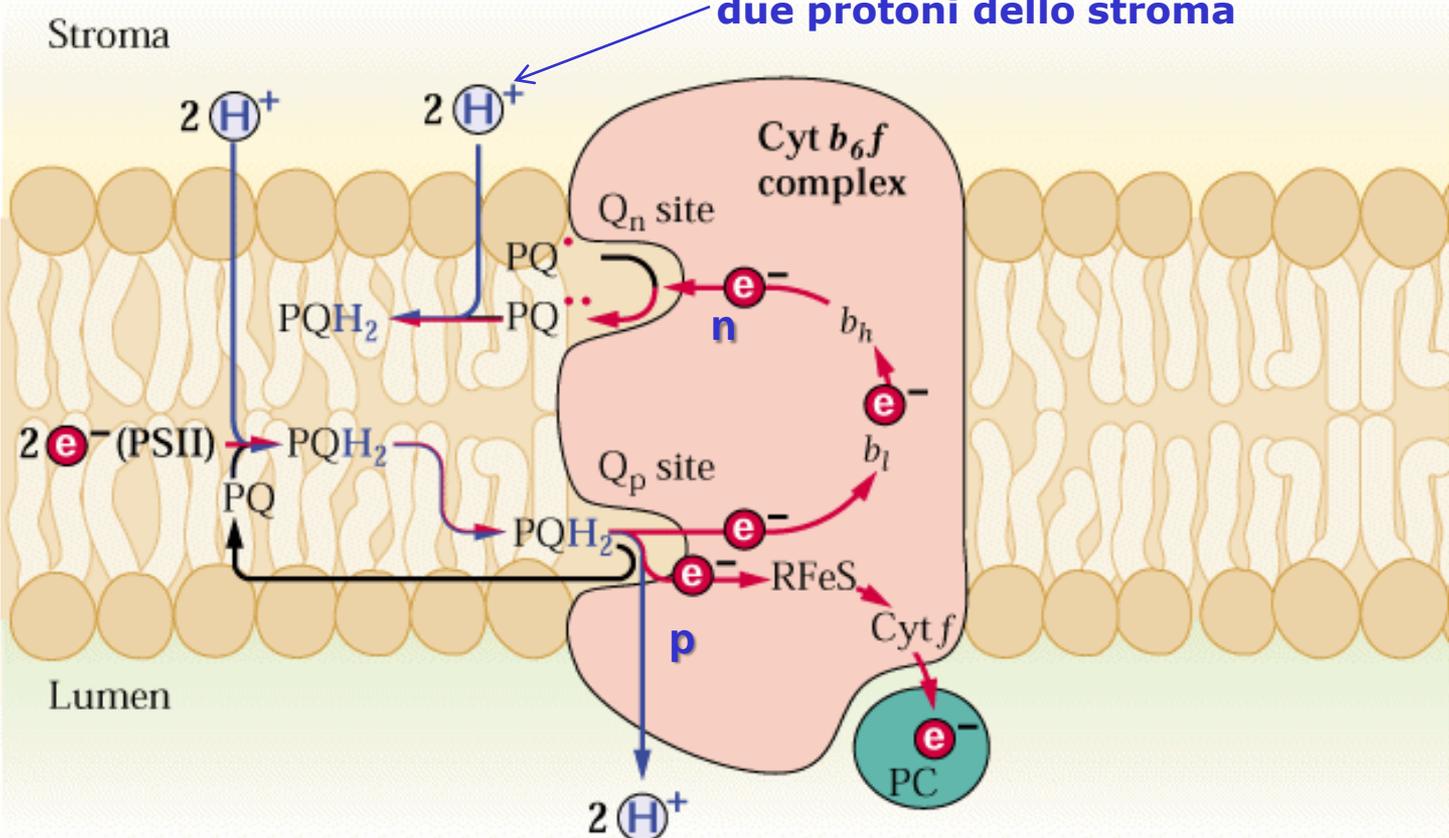
semichinone

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  al lume del tilacoide



Generazione del potenziale elettrochimico :

diversa concentrazione degli H+ sui 2 lati della membrana

L'energia ottenuta da tale potenziale  ***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



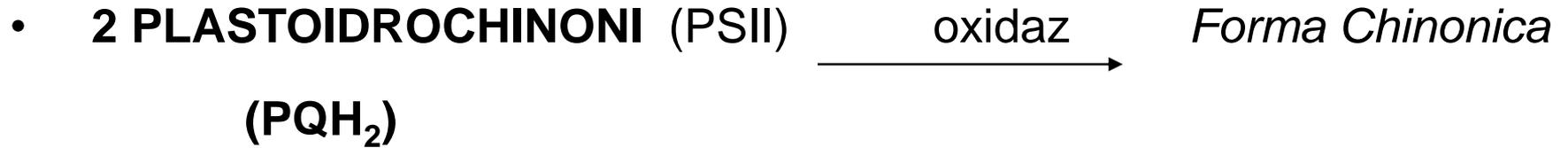
interazione con 2 molecole di PQ provenienti da PSII



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

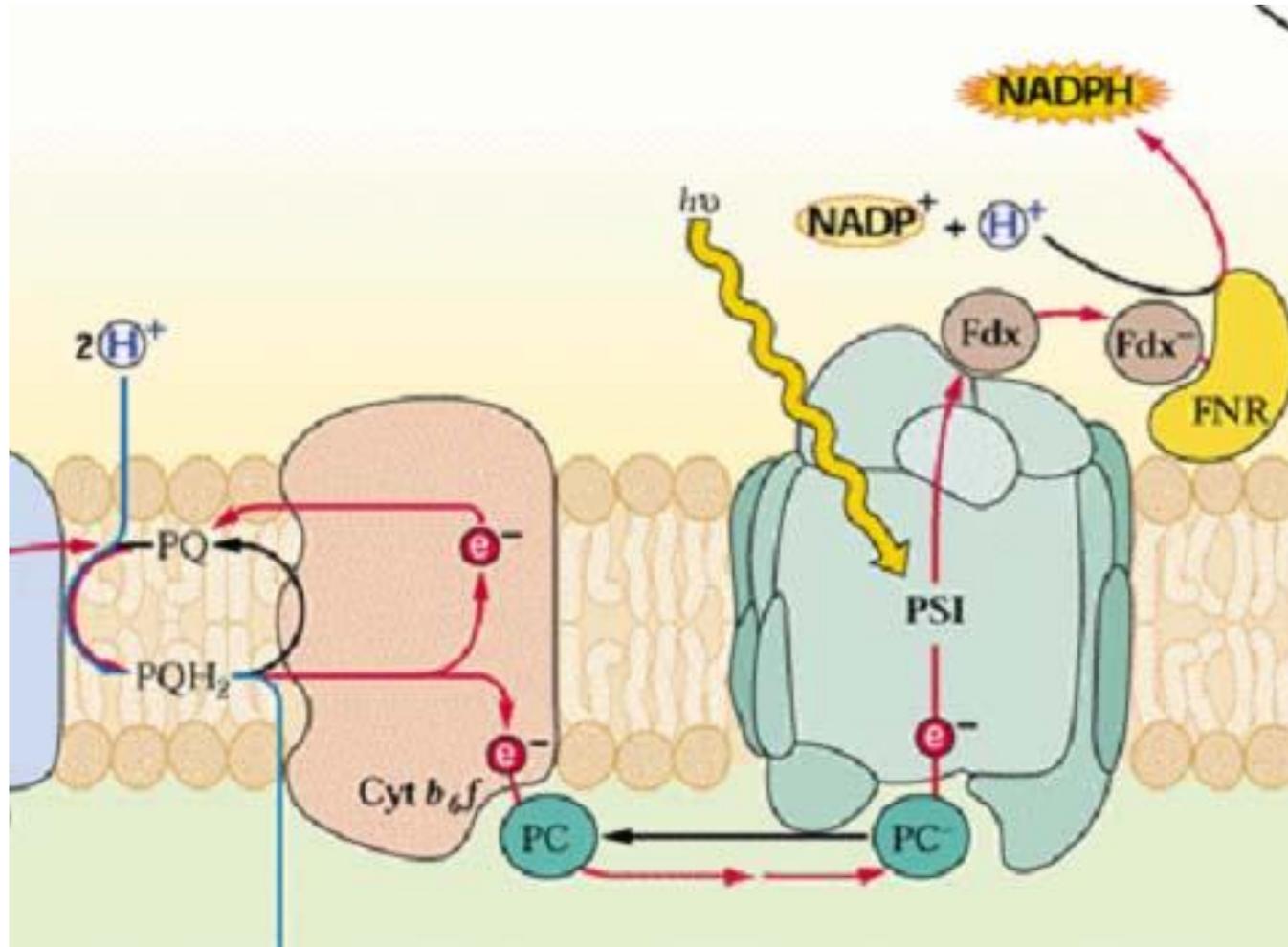
In conclusione 2 e⁻ vengono trasferiti al PS I mediante



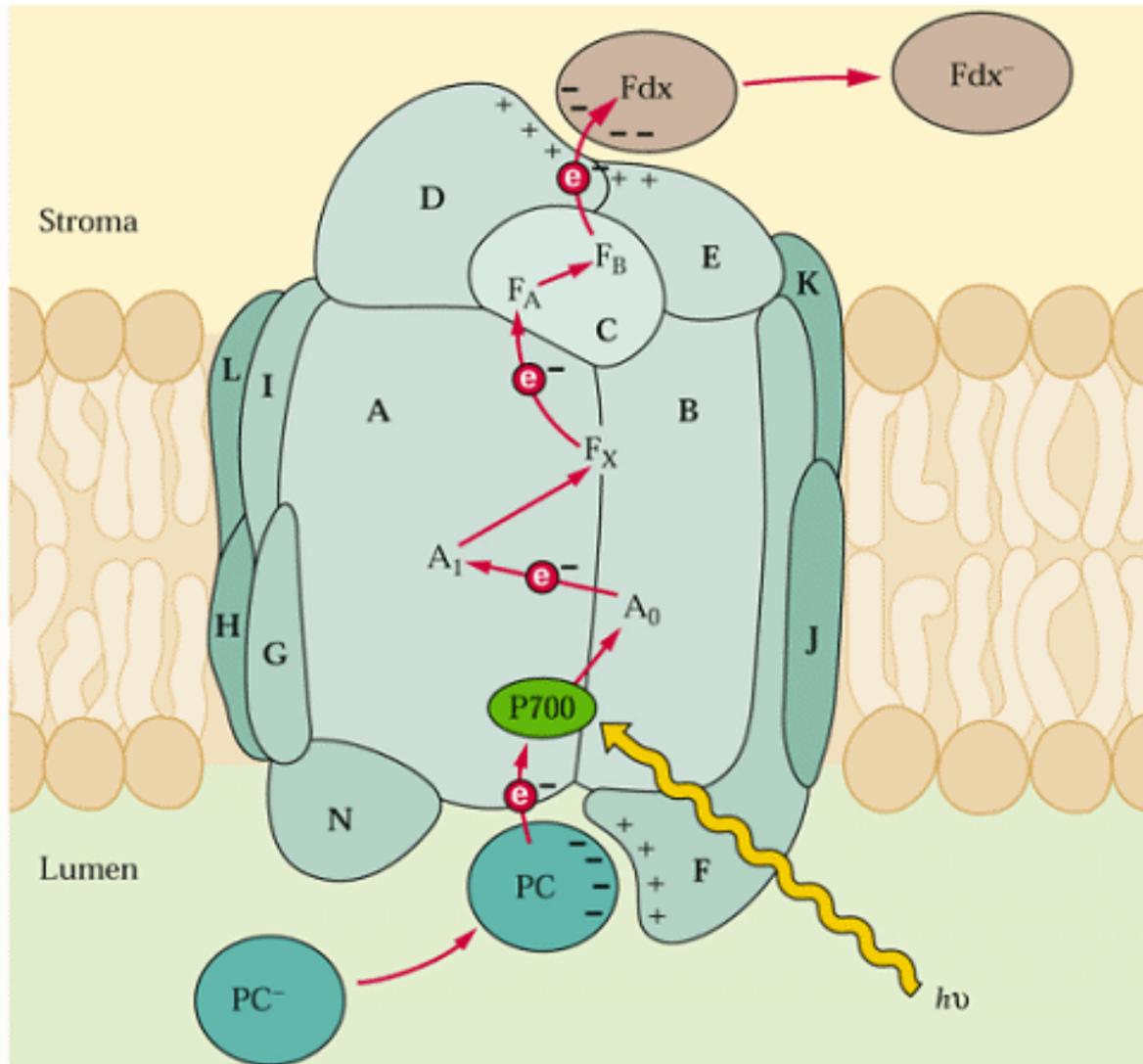
inoltre :

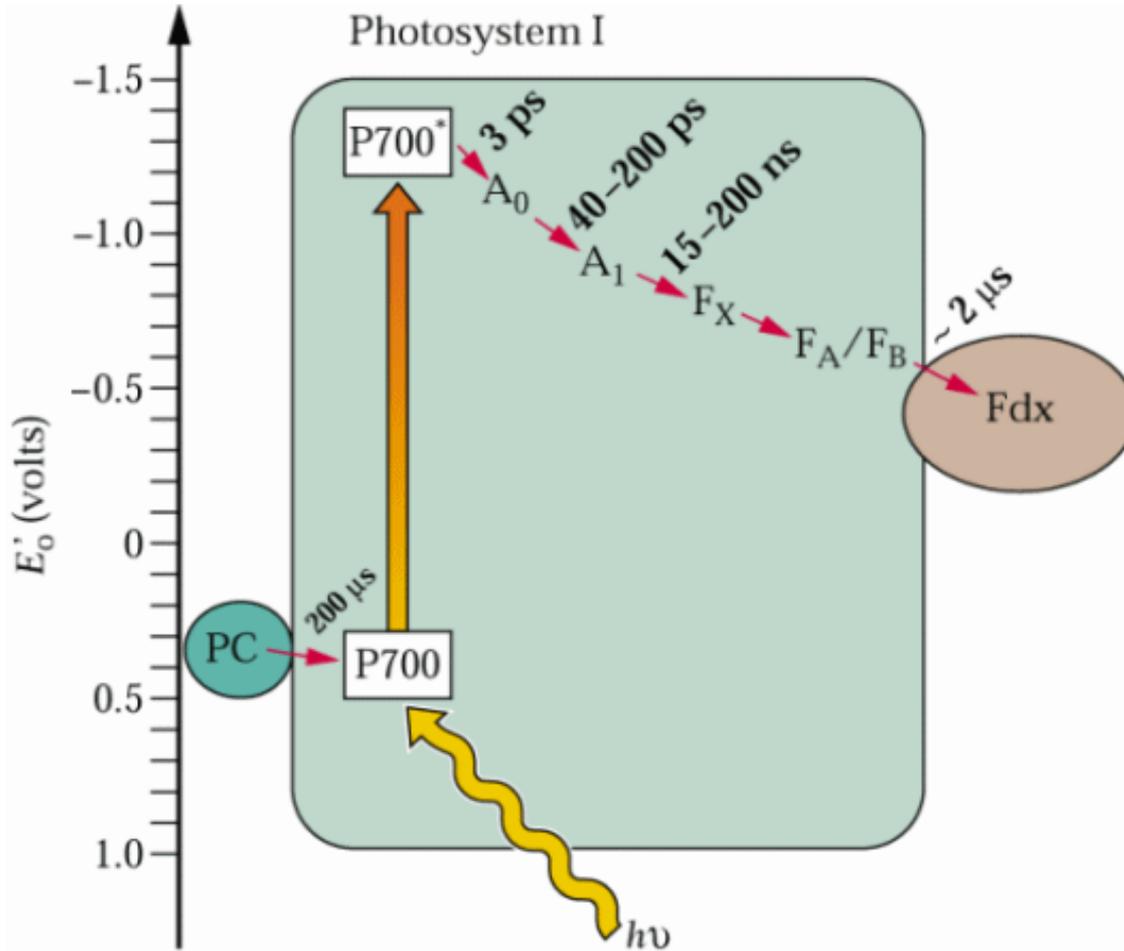


Dalla plastocianina al fotosistema I



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⁺**

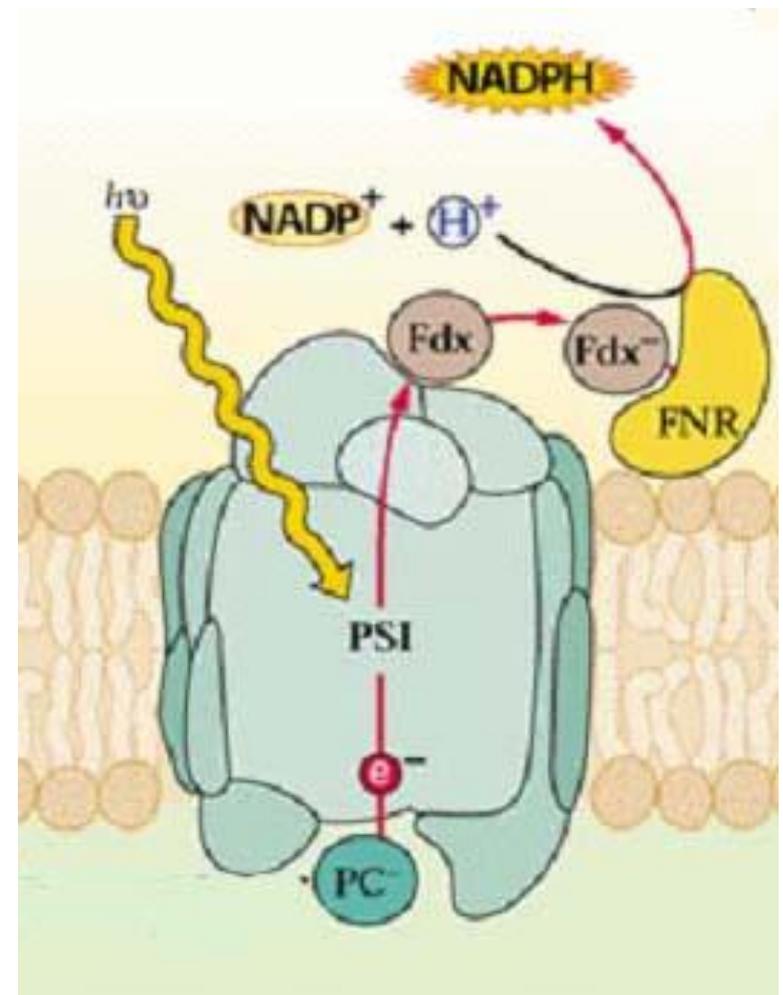
ma all'enzima

FNR

ferredossina-NADP⁺ reduttasi

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



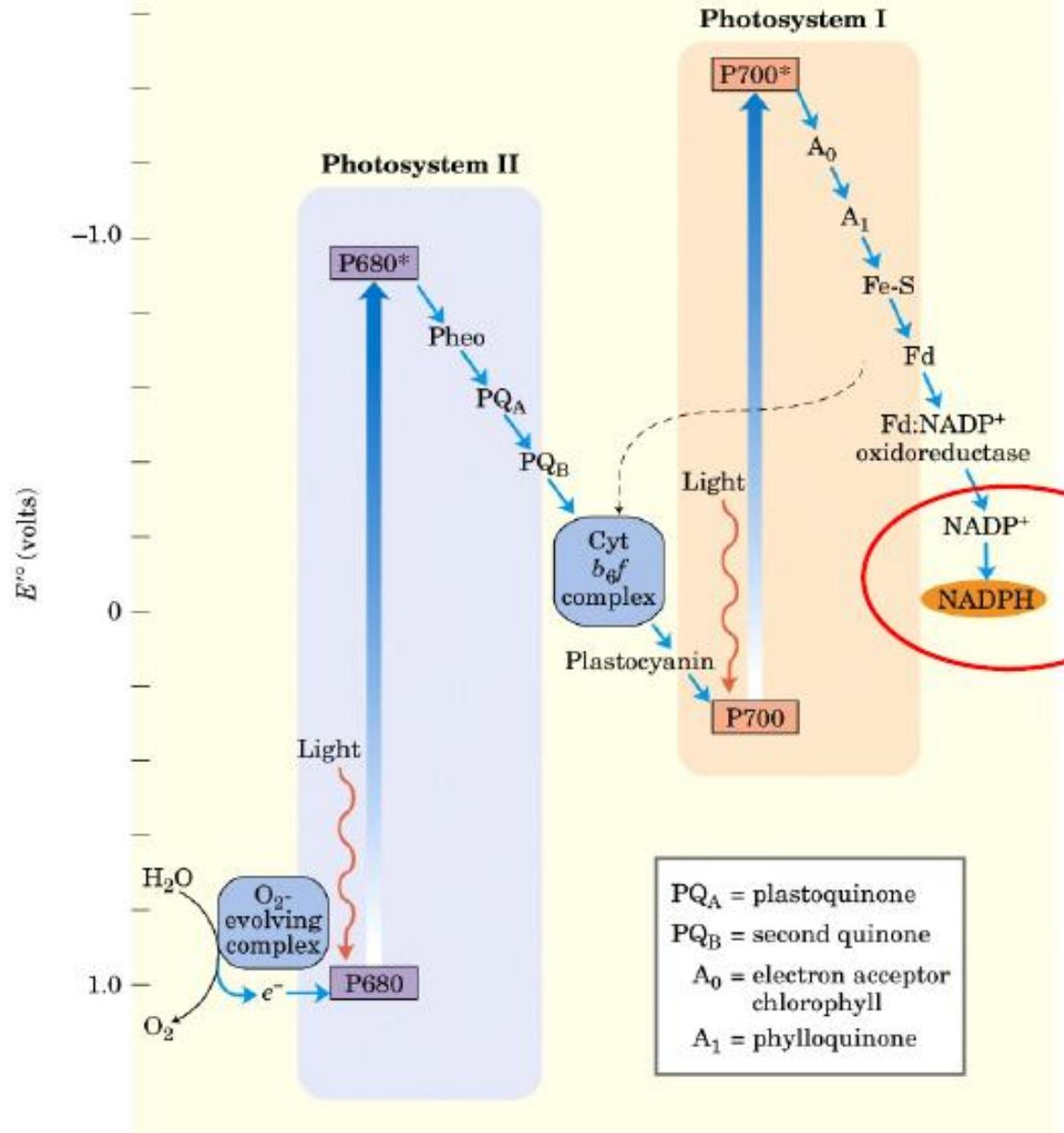
- 2 quanti di luce vengono assorbiti per il passaggio di 1 e⁻:

—————> 1 quanto per ogni PS

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

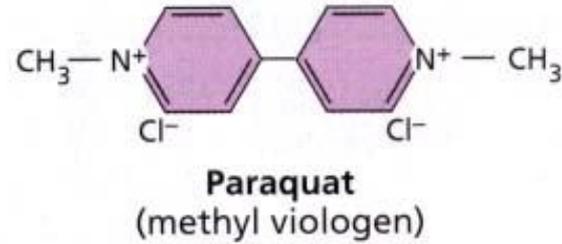
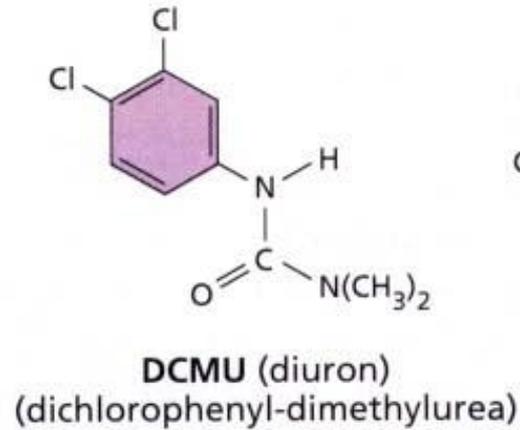
8 quanti di luce : 4 per ogni fotosistema

SCHEMA Z

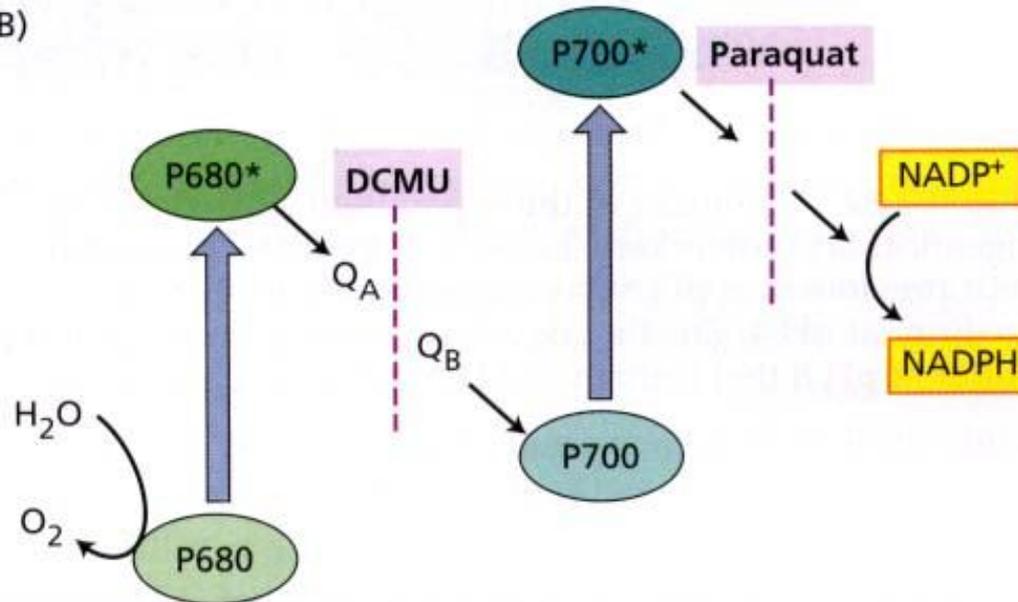


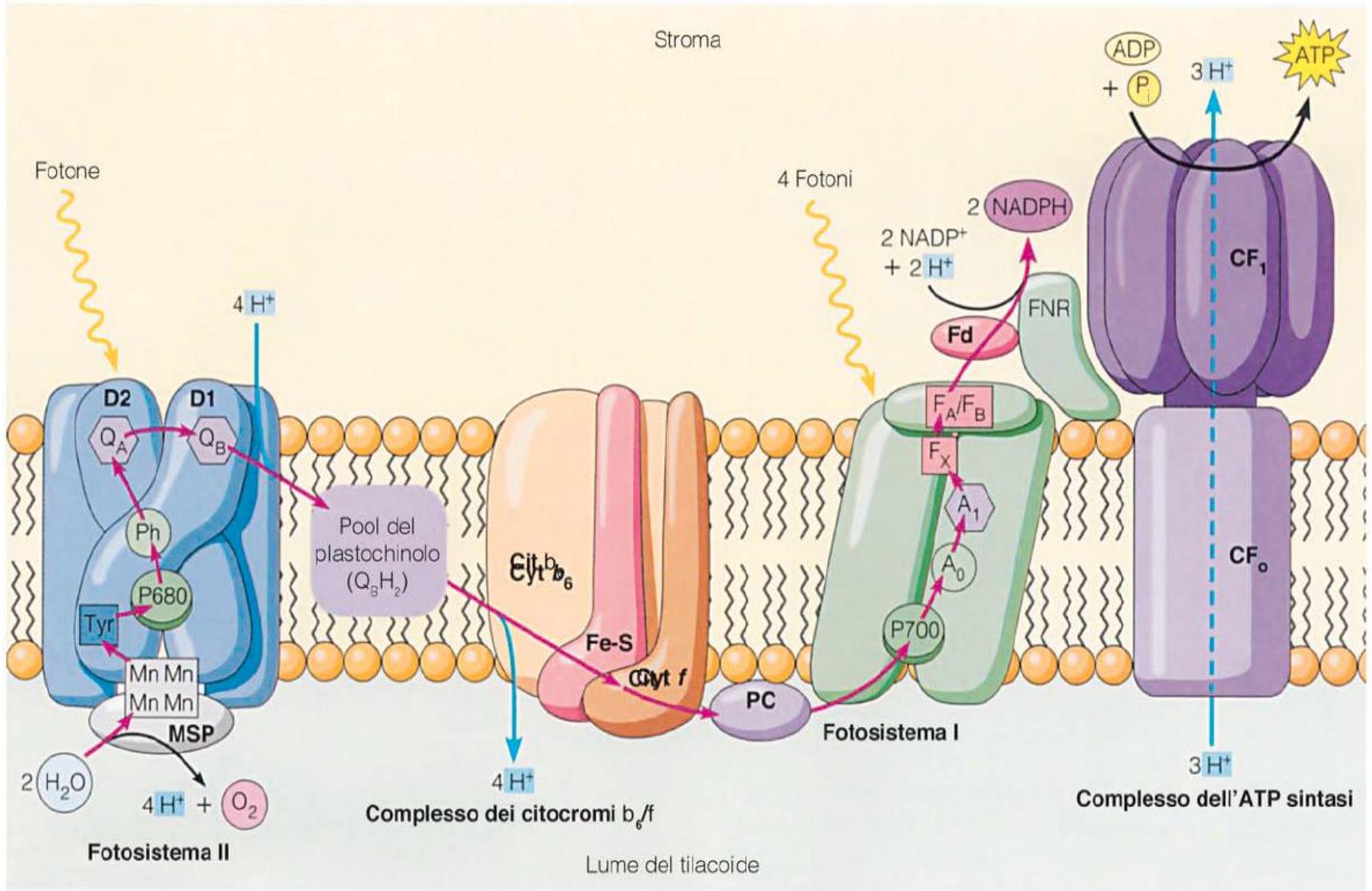
Alcuni erbicidi bloccano il trasporto fotosintetico degli elettroni

(A)



(B)





Oltre l'energia accumulata come **NADPH**,

parte dell'energia fotonica viene catturata sottoforma di

legame fosfato ad alta energia nelle molecola di **ATP** nel processo di

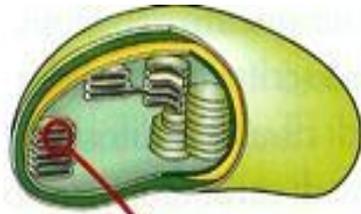
FOTOFOSFORILAZIONE

Durante il trasporto di elettroni è associato un trasporto di protoni:

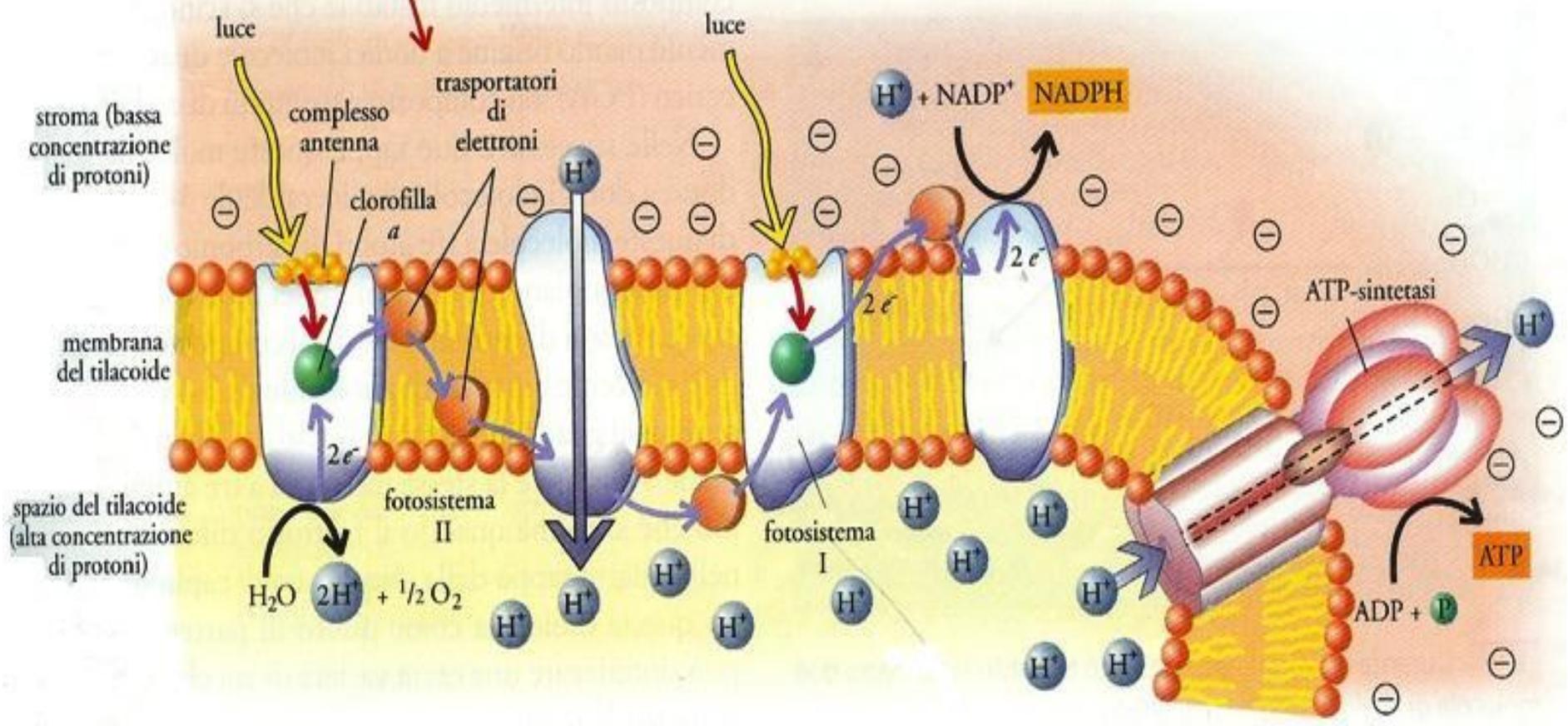
- Lo stroma diventa più alcalino
- Il lume diventa più acido

Il gradiente di pH consente la fotofosforilazione

*I tilacoidi non sono impermeabili agli H^+
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

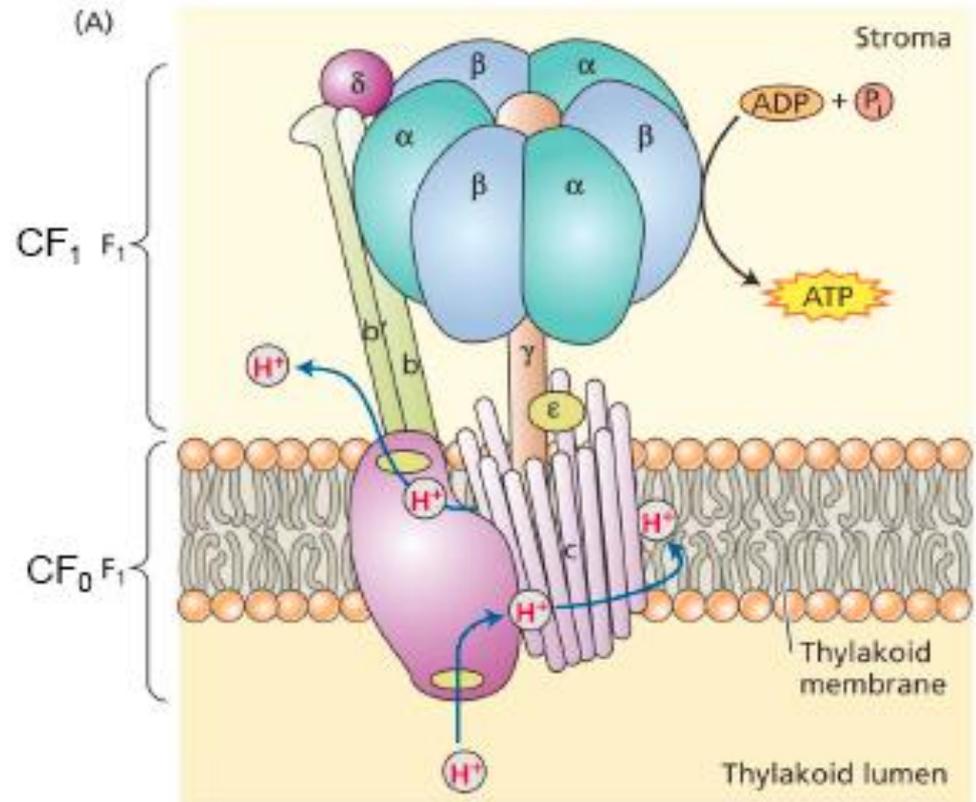
attraverso il quale passano gli H⁺

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 → PQH₂ del cit *b₆f*

non servono gli e- del PSII

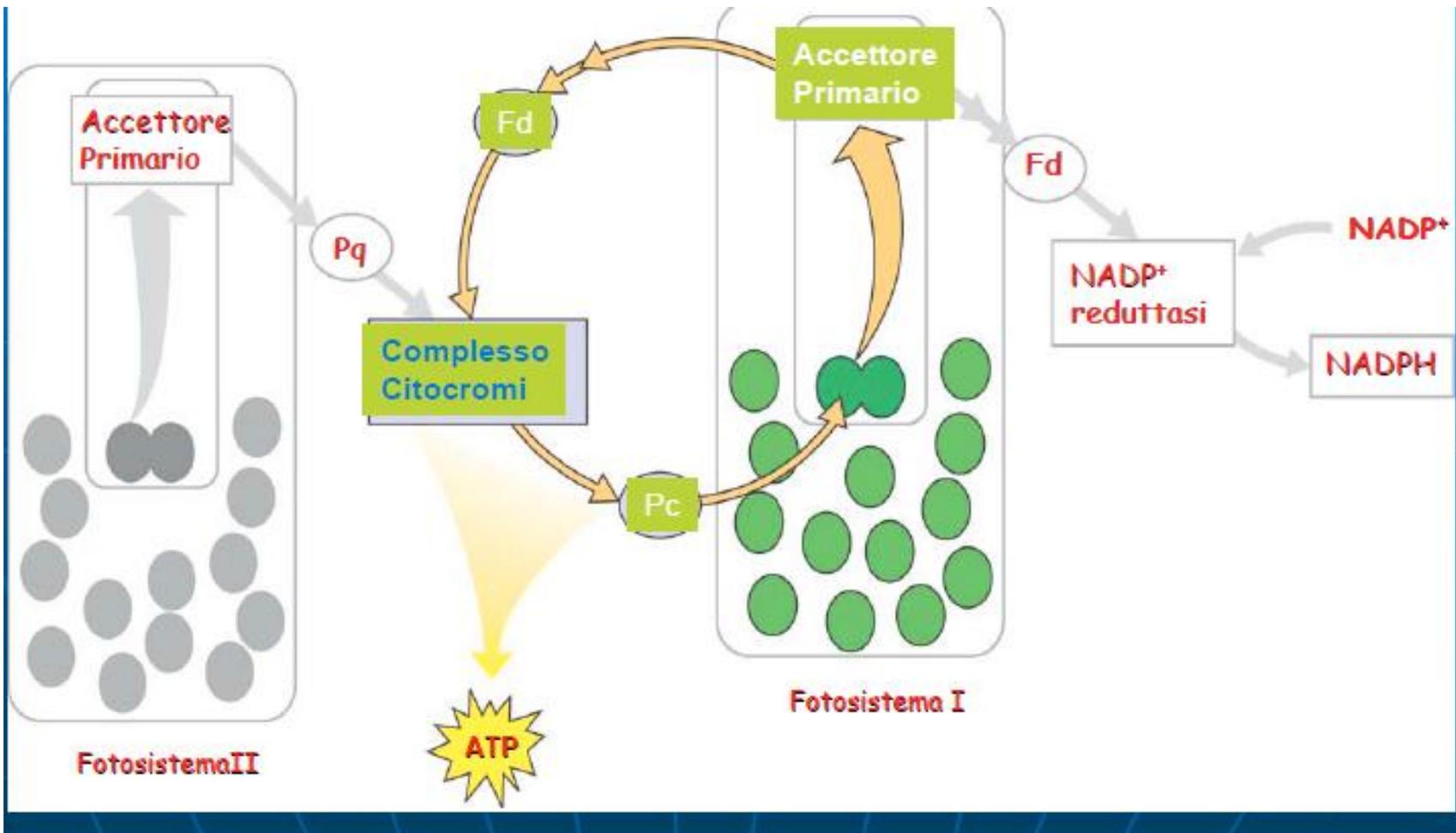


**SI ATP
NO NADPH**

In condizioni particolari:

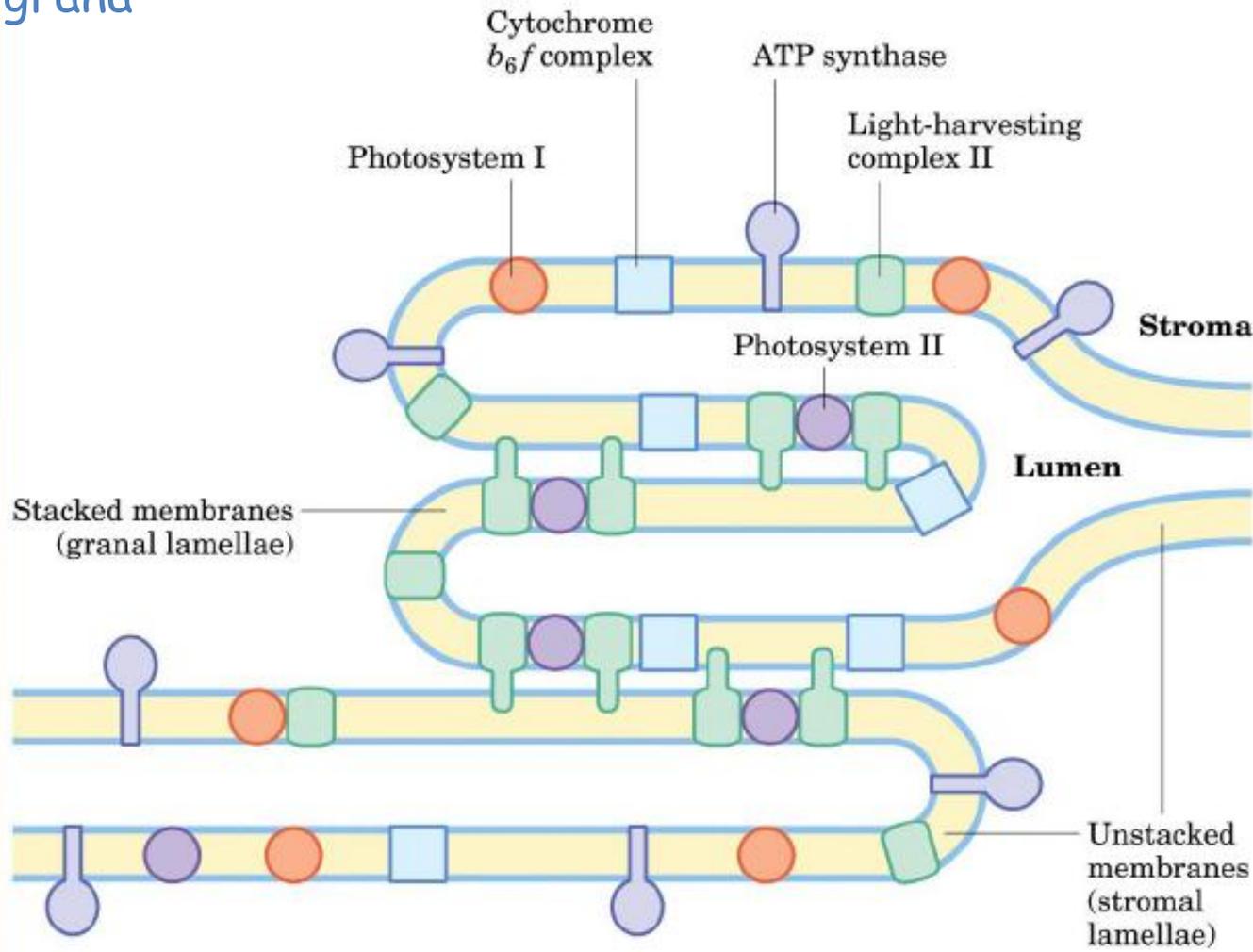
- Piante sottobosco o luce debole
- Se la fissazione di CO₂ richiede apporto addizionale di ATP
- Abbondanza di NADPH

*è utilizzato solo il PSI
il PSII non funziona*



Organizzazione della membrana tilacoidale :

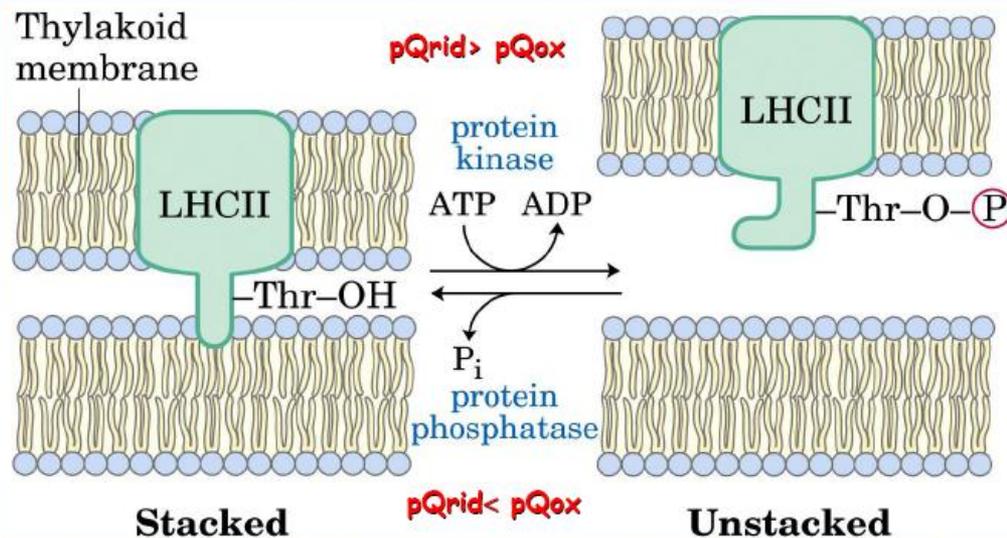
- Il complesso B6f è distribuito in modo uniforme
- Il PS II è localizzato nei tratti vicini delle lamelle dei grana
- Il PSI è localizzato nelle lamelle stromatiche e sui bordi delle lamelle dei grana



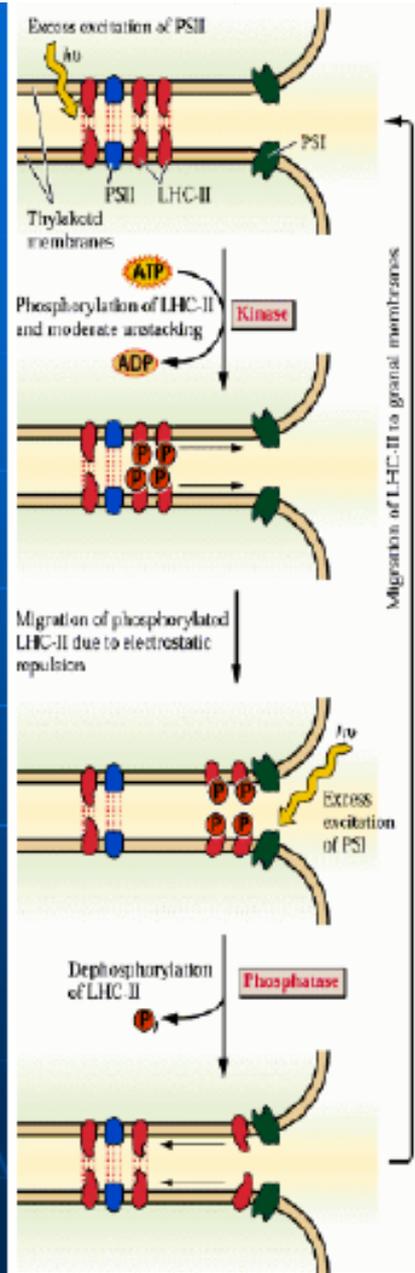
Regolazione e funzionalita' del PS II

Nel caso in cui QA rimane ridotto per eccessiva illuminazione o mancato funzionamento del PS I, si osserva una fosforilazione di proteine sul versante stromatico del tilacoide.

slittamento del complesso LCH II dal PS II al PS I



Diminuiscono le attivita' collegate con il PS II, aumenta l'antenna e l'attivita' di PS I



I complessi LCH hanno una struttura che garantisce il collegamento fra le membrane tilacoidali.

Essi possono muoversi all'interno della membrana per mantenere efficiente la fotosintesi

