

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.



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

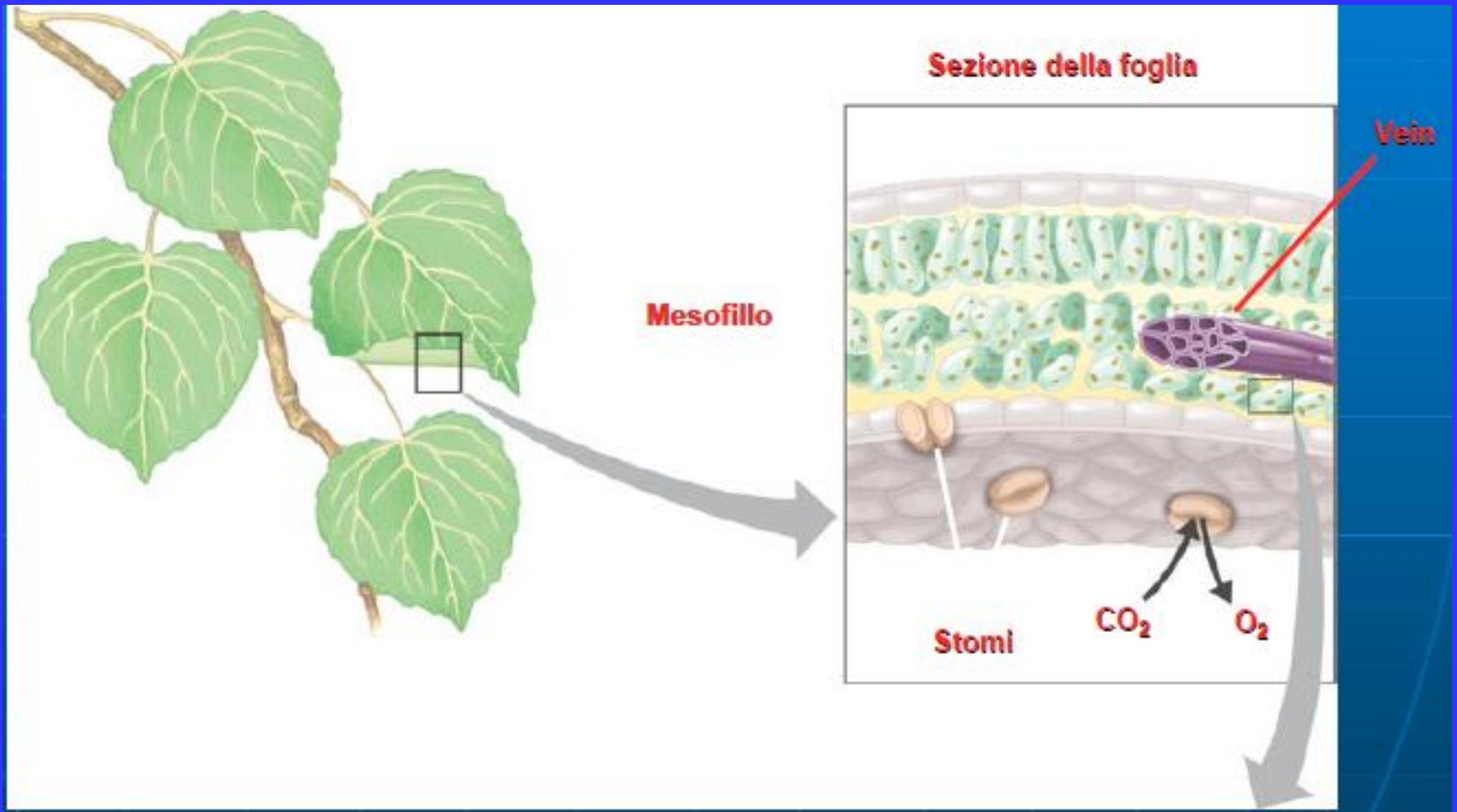


- L'ossigeno viene liberato sotto forma di gas O_2
- L'idrogeno sotto forma di ioni H^+ ed elettroni

L'acqua è una molecola stabile.

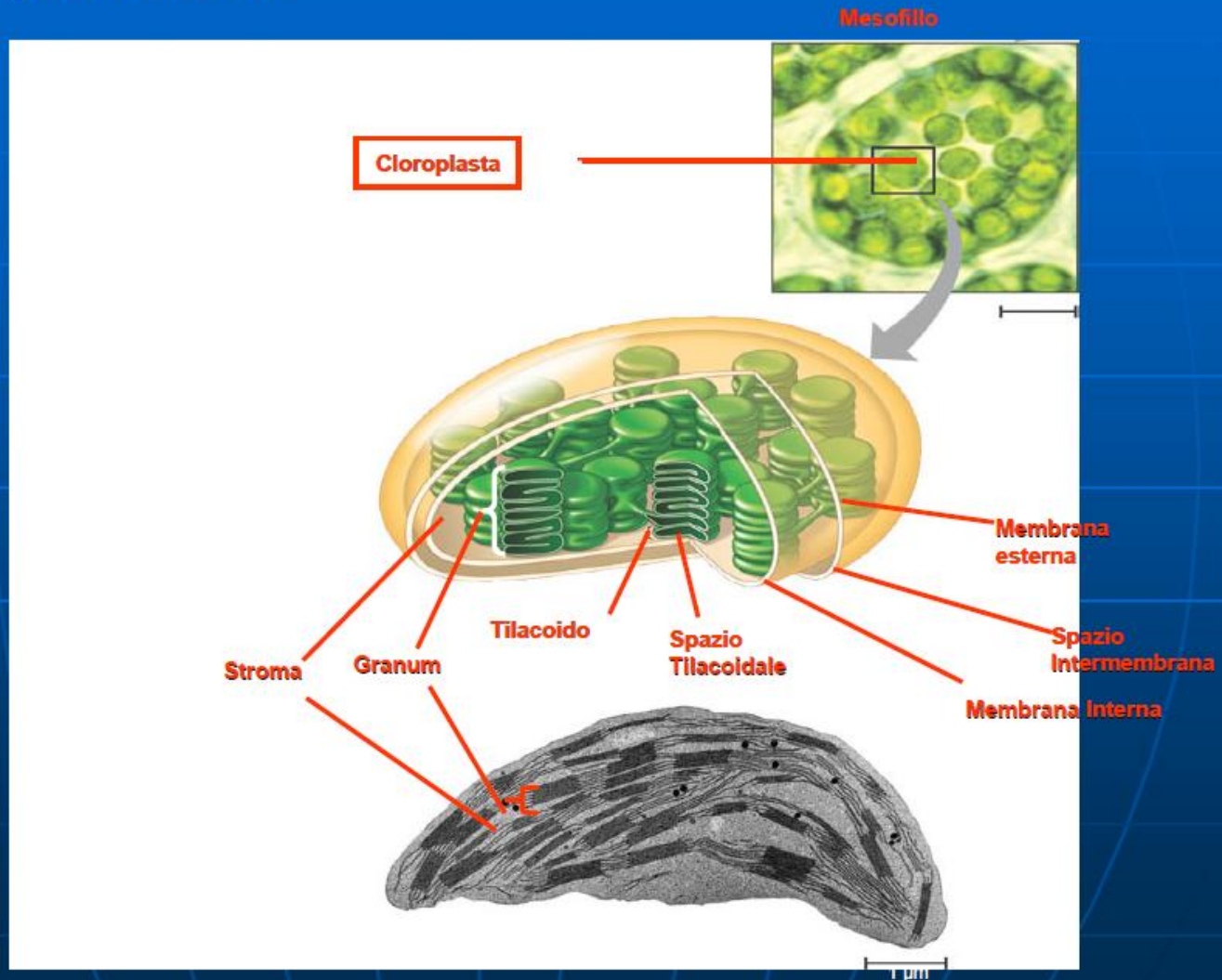
Attraverso la **fotolisi = scissione per mezzo della luce**

***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

```
graph TD; A[FOTOSINTESI] --> B[Fase luminosa]; A --> C[Ciclo di Calvin]; B --- D["Avviene nei grana<br/>Scinde l'H2O<br/>Rilascia O2<br/>Produce ATP ed NADPH"]; C --- E["Avviene nello stroma del<br/>cloroplasto<br/>Produce zuccheri dalla CO2<br/>Consuma ATP come energia<br/>ed NADPH come potere<br/>riducente"];
```

Fase luminosa

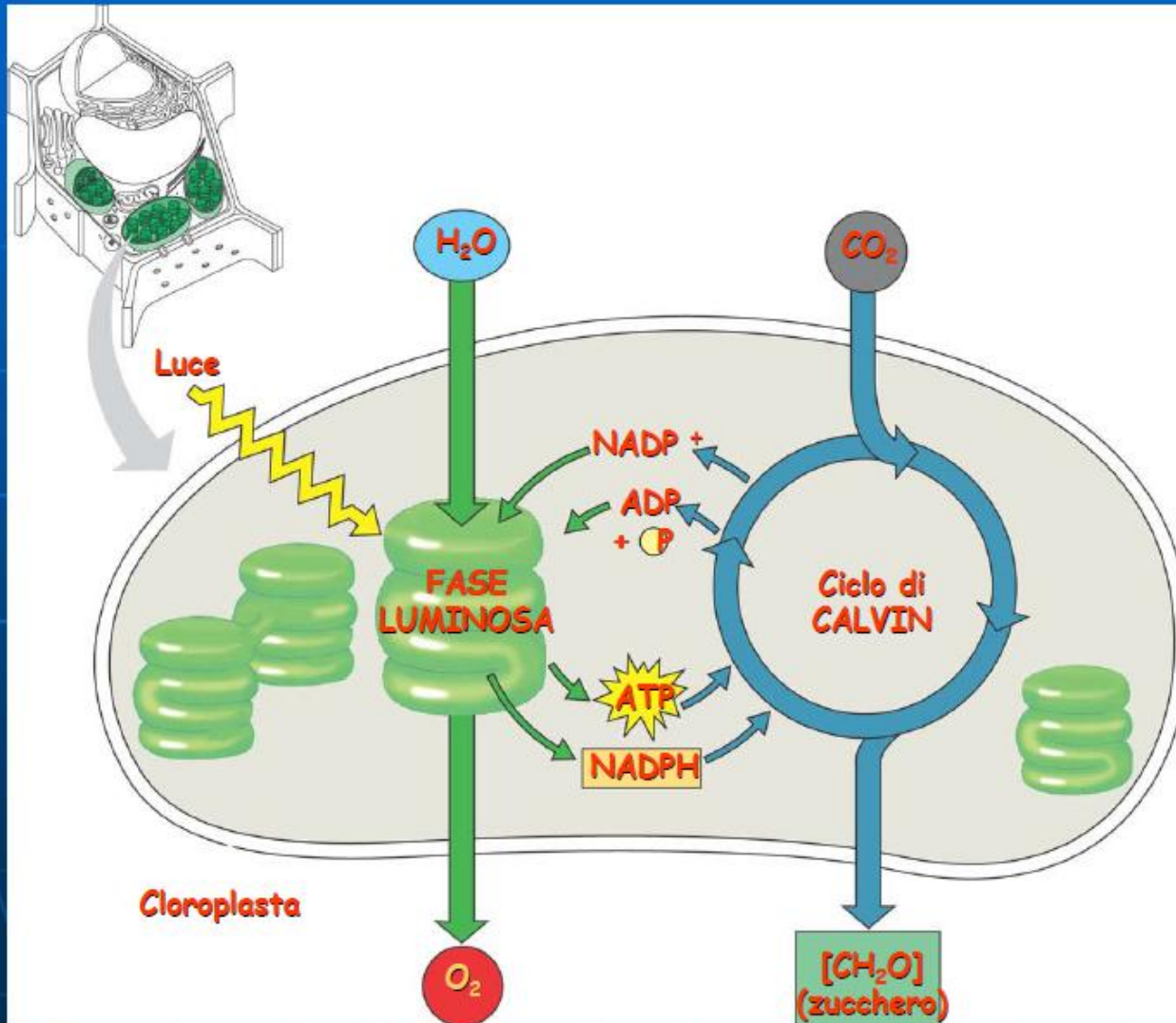
Avviene nei grana
Scinde l' H_2O
Rilascia O_2
Produce ATP ed NADPH

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:

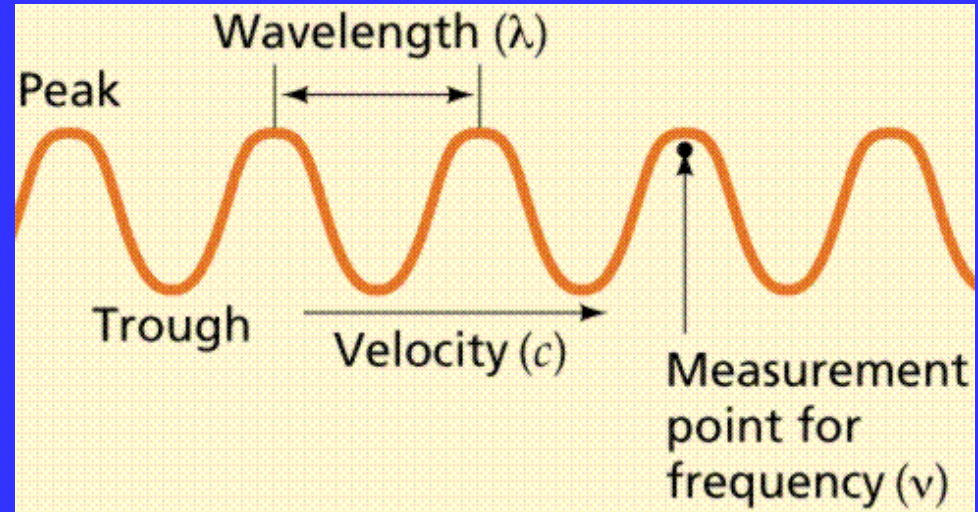
*Il contenuto energetico della luce non è continuo
ma è liberato in pacchetti energetici = quanti*

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 = lunghezza d'onda caratteristica*, dalla quale dipende la quantità di energia trasportata
• *(teoria ondulatoria)*.

L'onda è caratterizzata da una

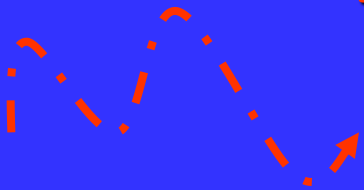
- λ = lunghezza d'onda = distanza fra 2 picchi successivi
- ν = frequenza = numero di picchi in un determinato intervallo di tempo



L'energia del fotone è $E = h \nu$ (h = cost di Planck)

è inversamente proporzionale alla λ :

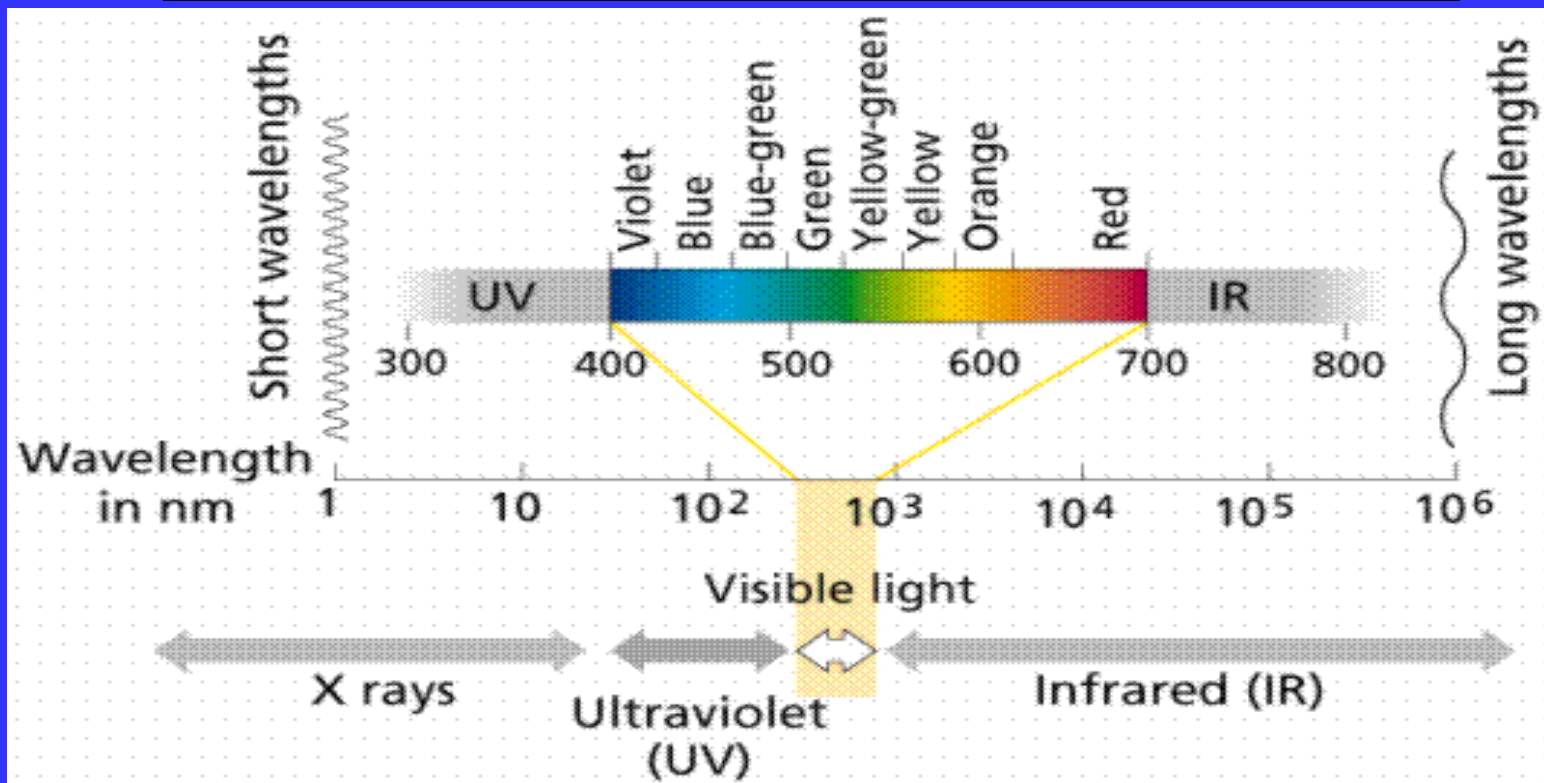
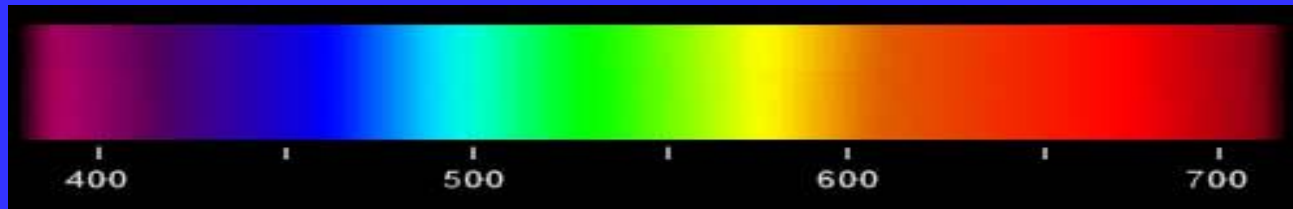
L'energia va diminuendo all'aumentare
della lunghezza d'onda



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

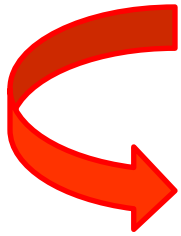
La luce del sole è un insieme di fotoni con frequenze diverse.

La **regione del visibile** è quella che possiamo percepire comprende frequenze comprese fra la zona del violetto (400 nm) e quella del rosso (circa 750 nm).



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

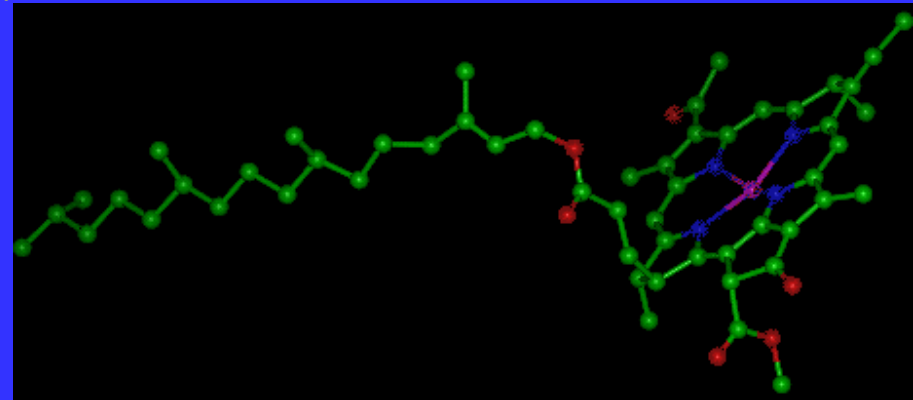
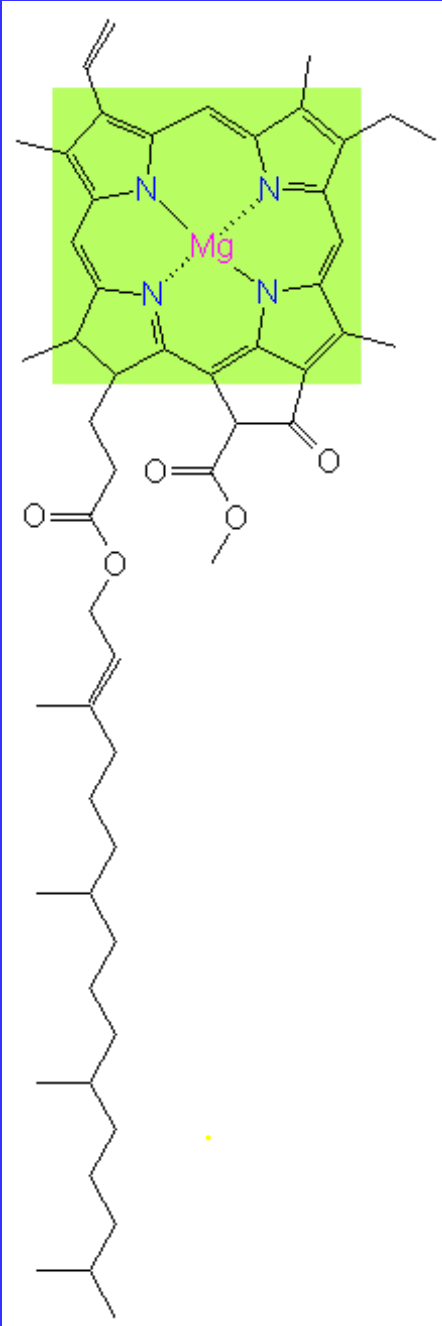
- **Le radiazioni a lunghezza d'onda oltre quelle del rosso (oltre 750 nm) hanno scarsa energia,** quelle a lunghezza d'onda minore della luce viola (sotto i 400 nm) ne hanno troppa se assorbite, degraderebbero rapidamente molte molecole biologiche.

PIGMENTI FOTOSINTETICI

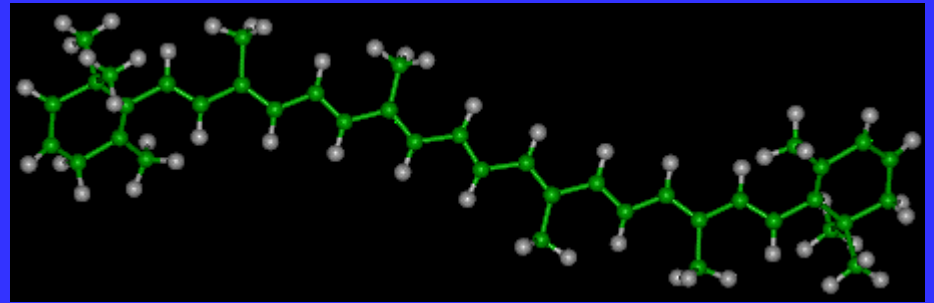
CLOROFILLE

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

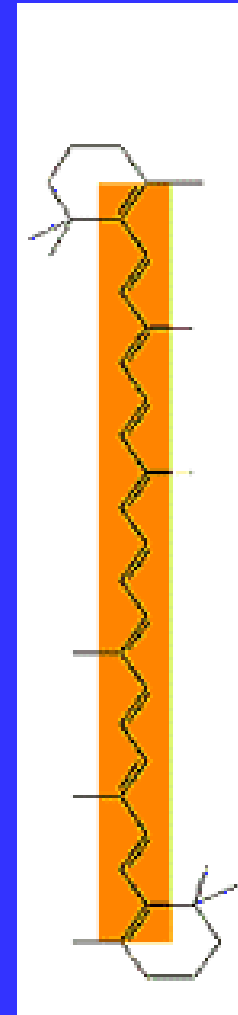


I CAROTENOIDI

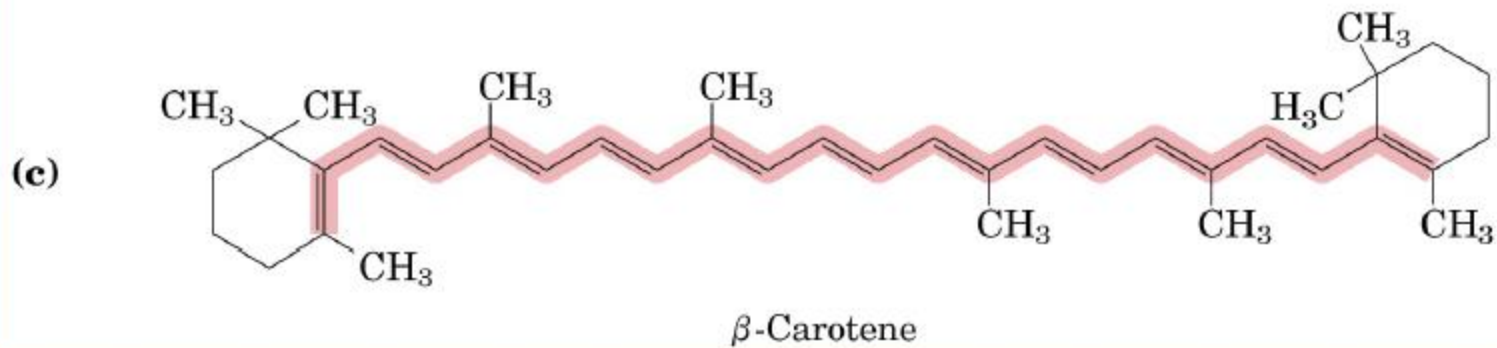


La molecola del β -carotene è caratterizzata da undici doppi legami coniugati.

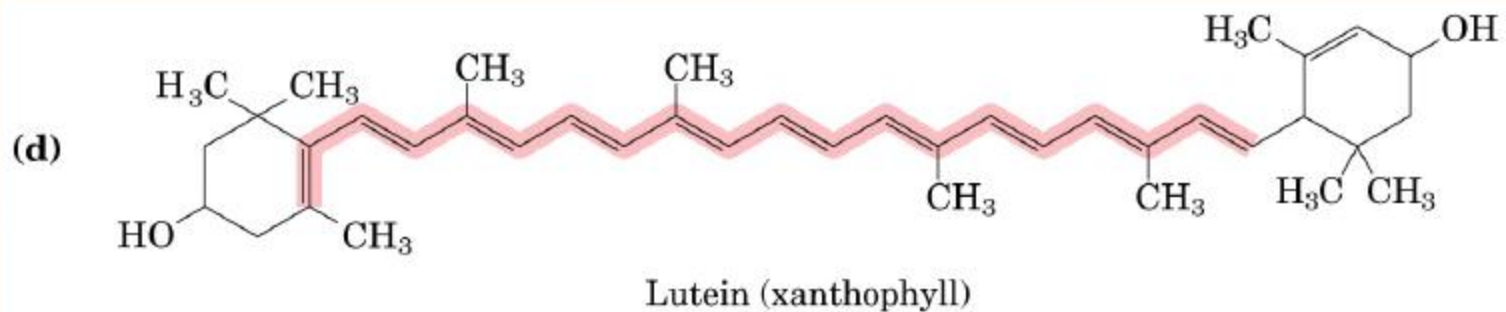
I carotenoidi sono in grado di assorbire una banda nella zona del viola-blu-azzurro, frequenze non assorbite dalla clorofilla. Il loro ancoraggio, nella membrana dei tilacoidi, è simile a quello del fitolo.



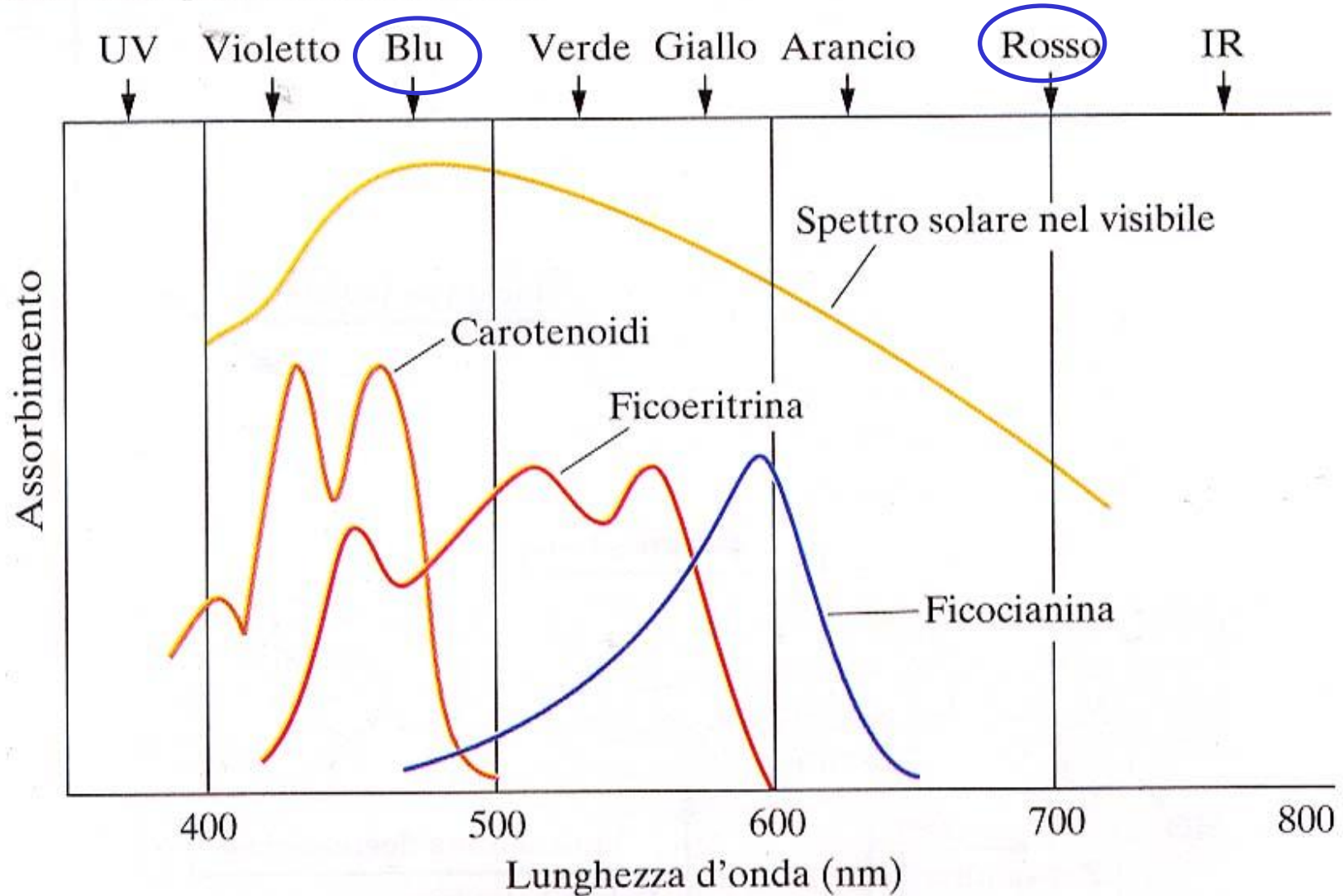
β -carotene



Luteina

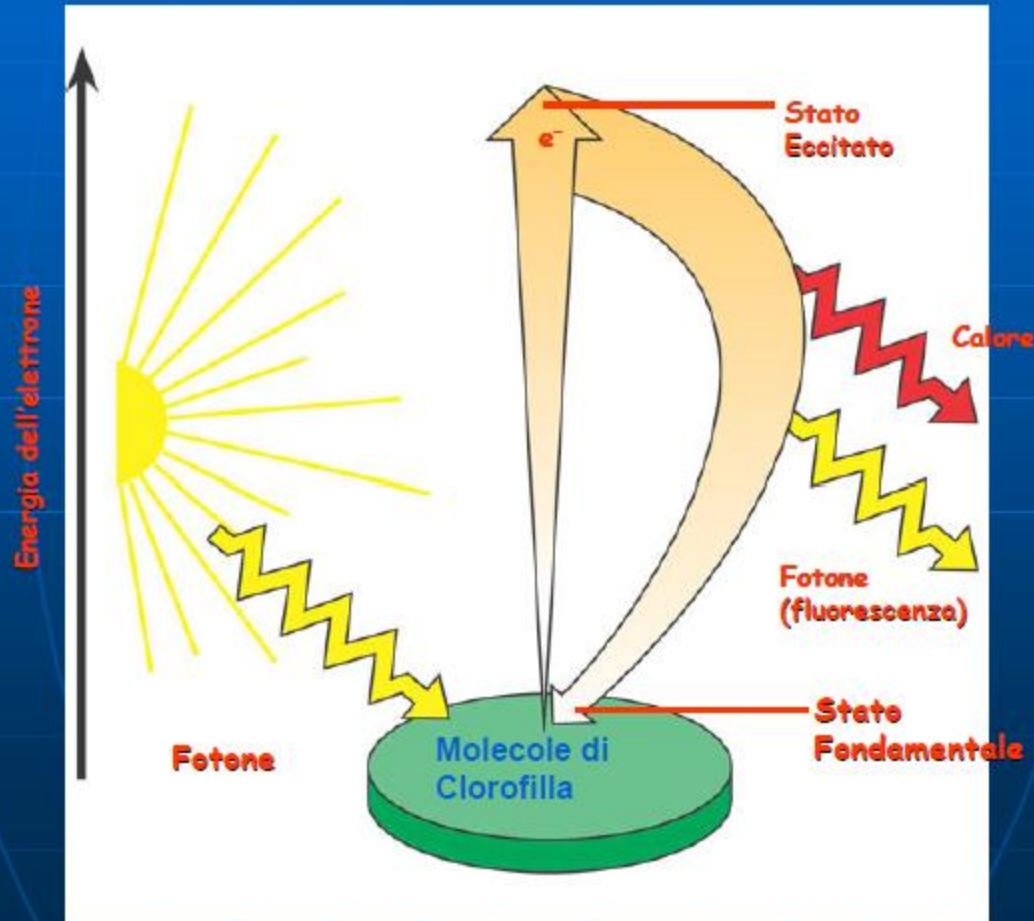


(B) Altri pigmenti fotosintetici



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.

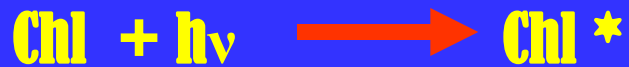
1. Fluorescenza : *riemissione sotto forma di radiazione luminosa avente minore energia e lunghezza d'onda maggiore di quella assorbita:*

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

2. Fosforescenza *Riemissione lenta sottoforma di luce.*

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"**).

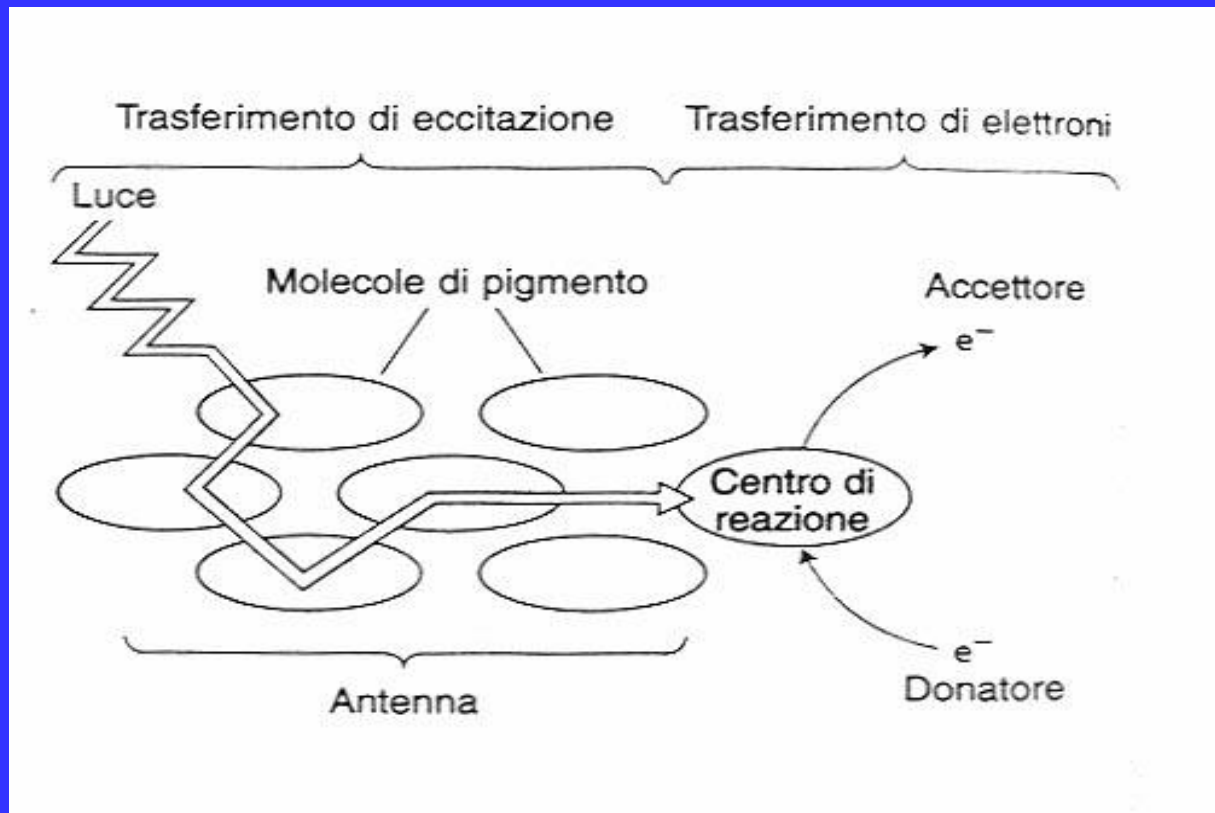
→ La luce blu eccita la Chl a uno stato energetico superiore rispetto alla luce rossa

*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**

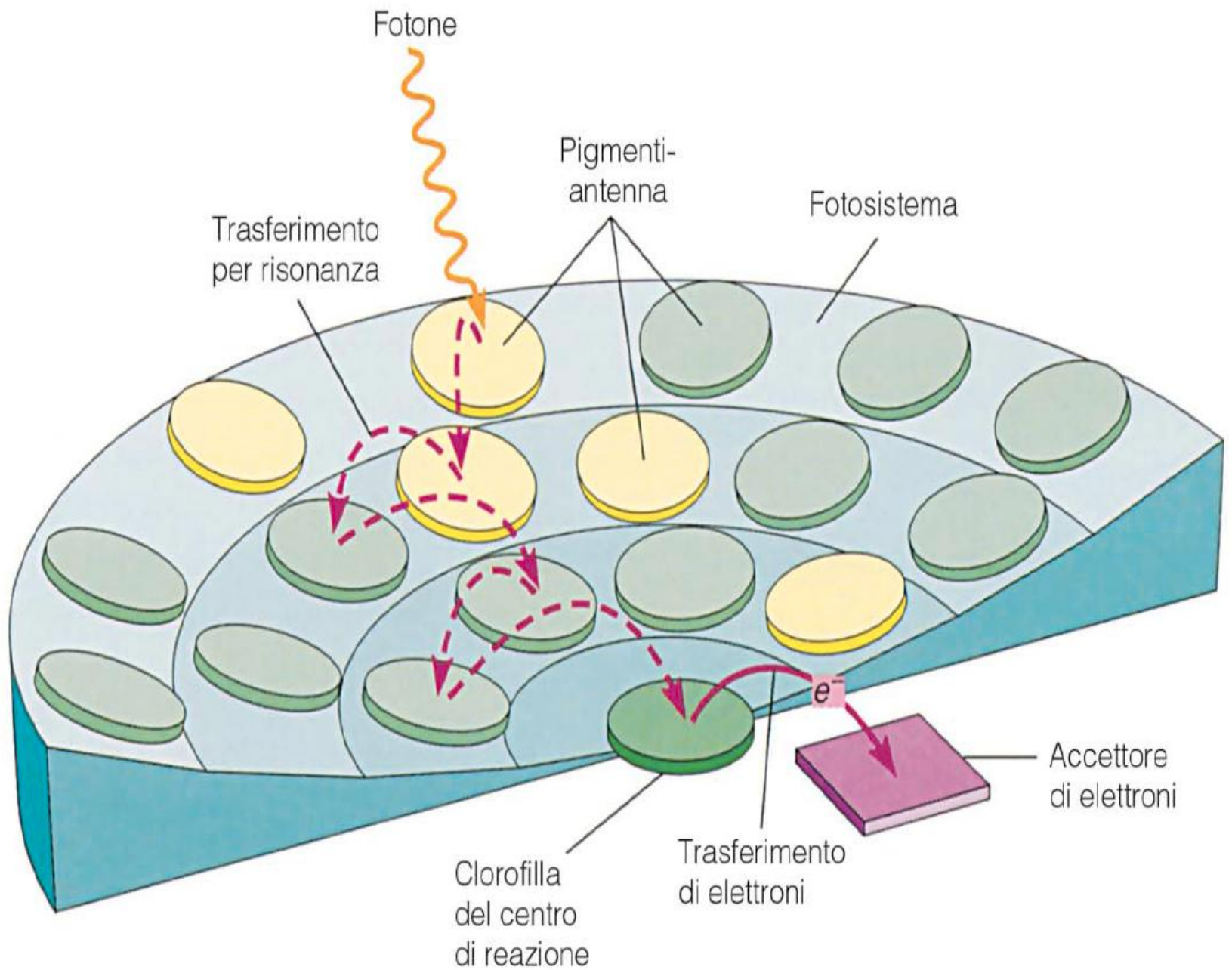


Nell'antenna il trasferimento dell'energia è un processo fisico:

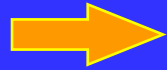
- Non ci sono cambiamenti chimici
- Trasferimento di eccitoni, quanti di energia di eccitazione

Nel centro di reazione:

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



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

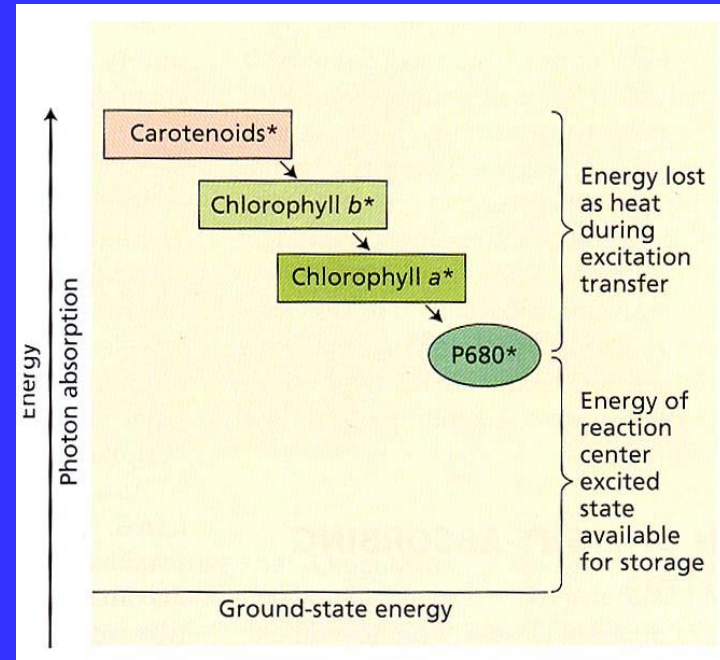
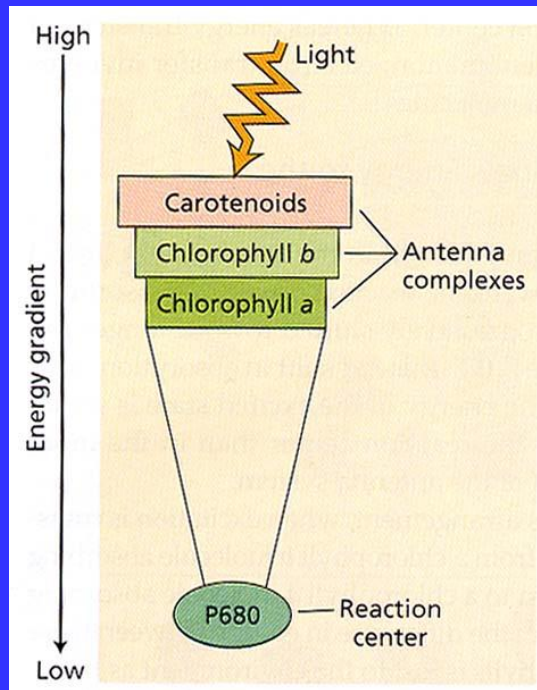


gradiente di energia assicura il trasferimento di eccitazione fino al Centro di reazione

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

•L'energia 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**

Nella Fotosintesi cooperano 2 gruppi separati di pigmenti

Fotosistemi

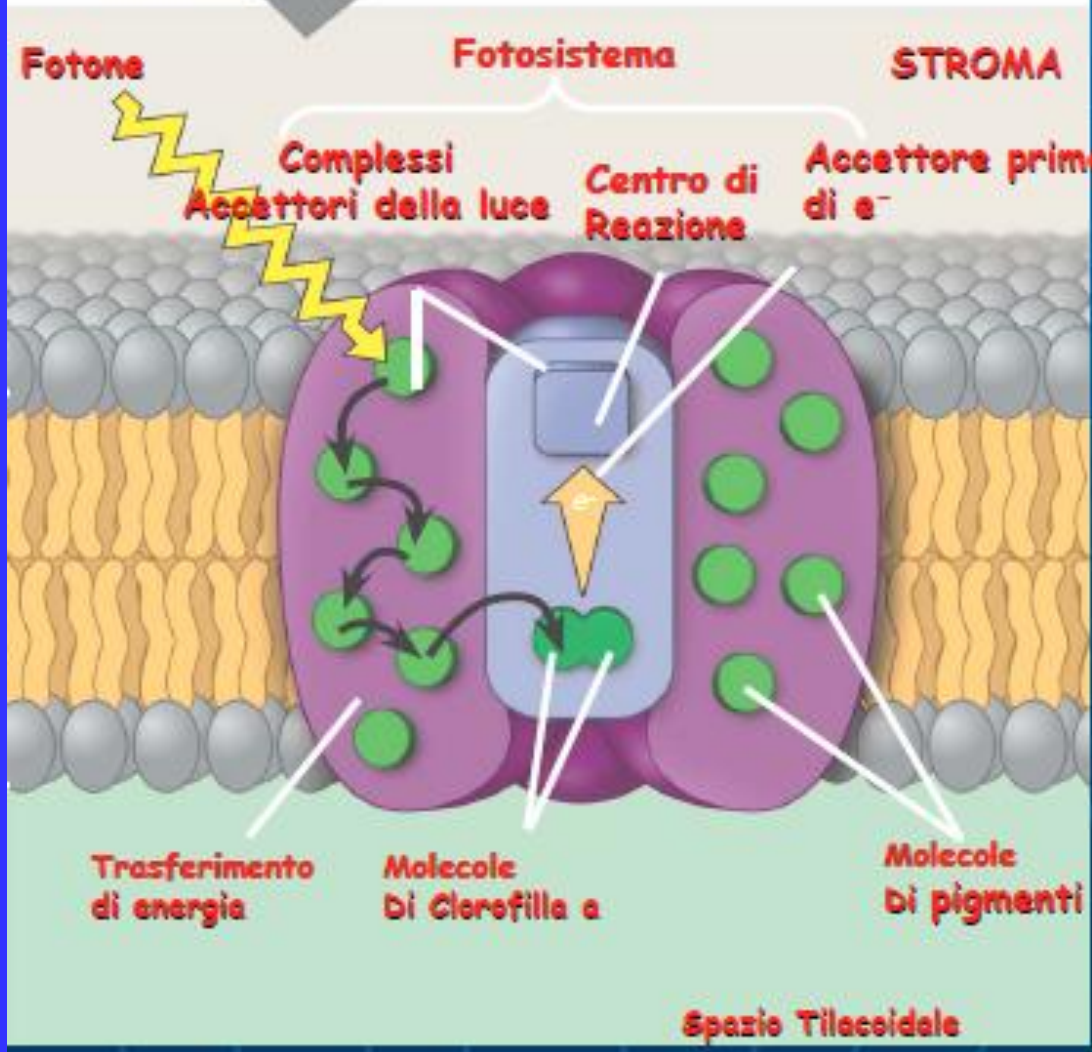
- fisicamente e chimicamente distinti: ognuno con i propri pigmenti e centri di reazione

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

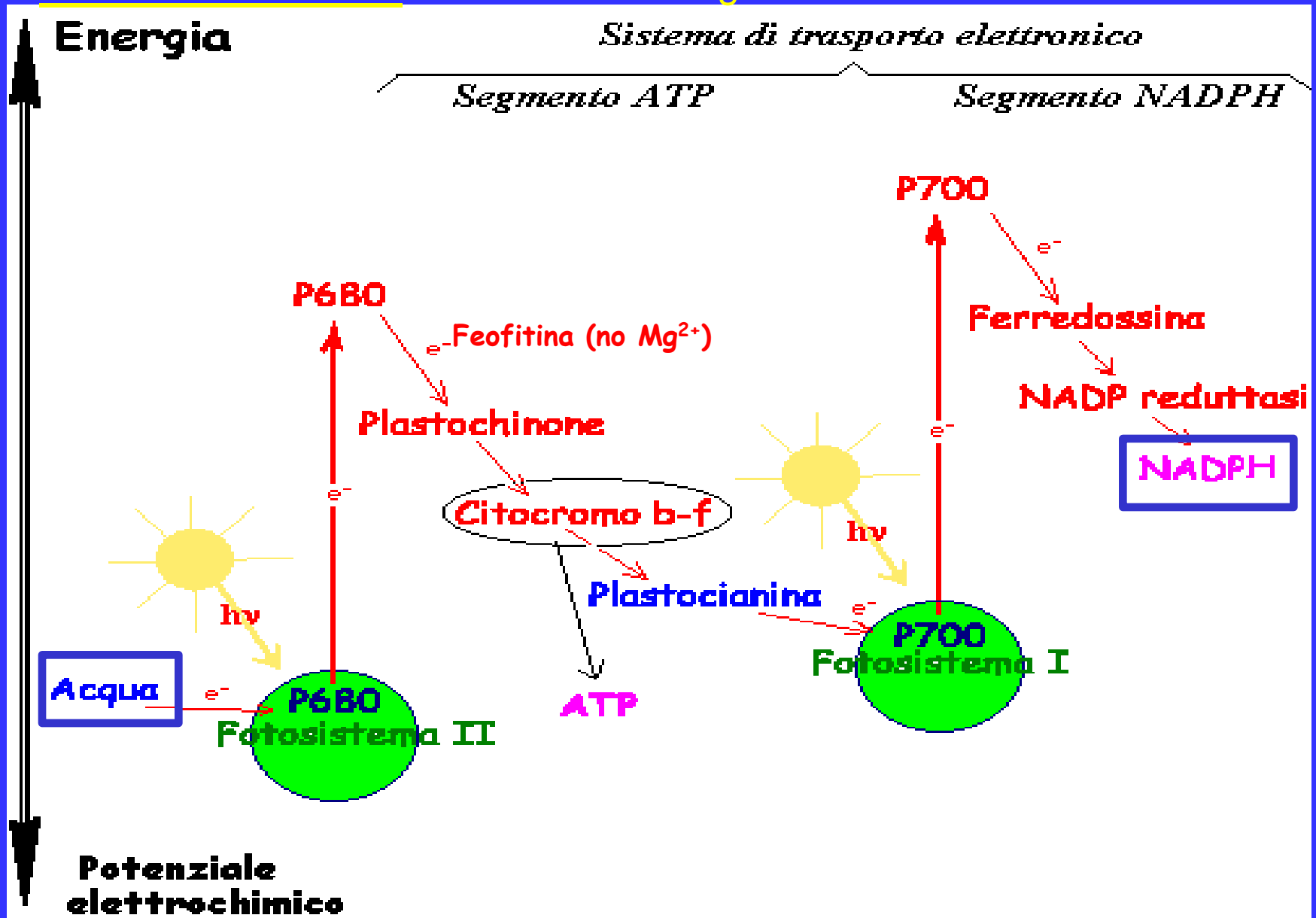
- Entrambi i fotosistemi devono funzionare perché la fotosintesi avvenga in modo efficiente

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 elettroni e^- :**
Utilizzano l'en luminosa per spingere gli e^- lungo una serie di trasportatori da H_2O a NADP



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

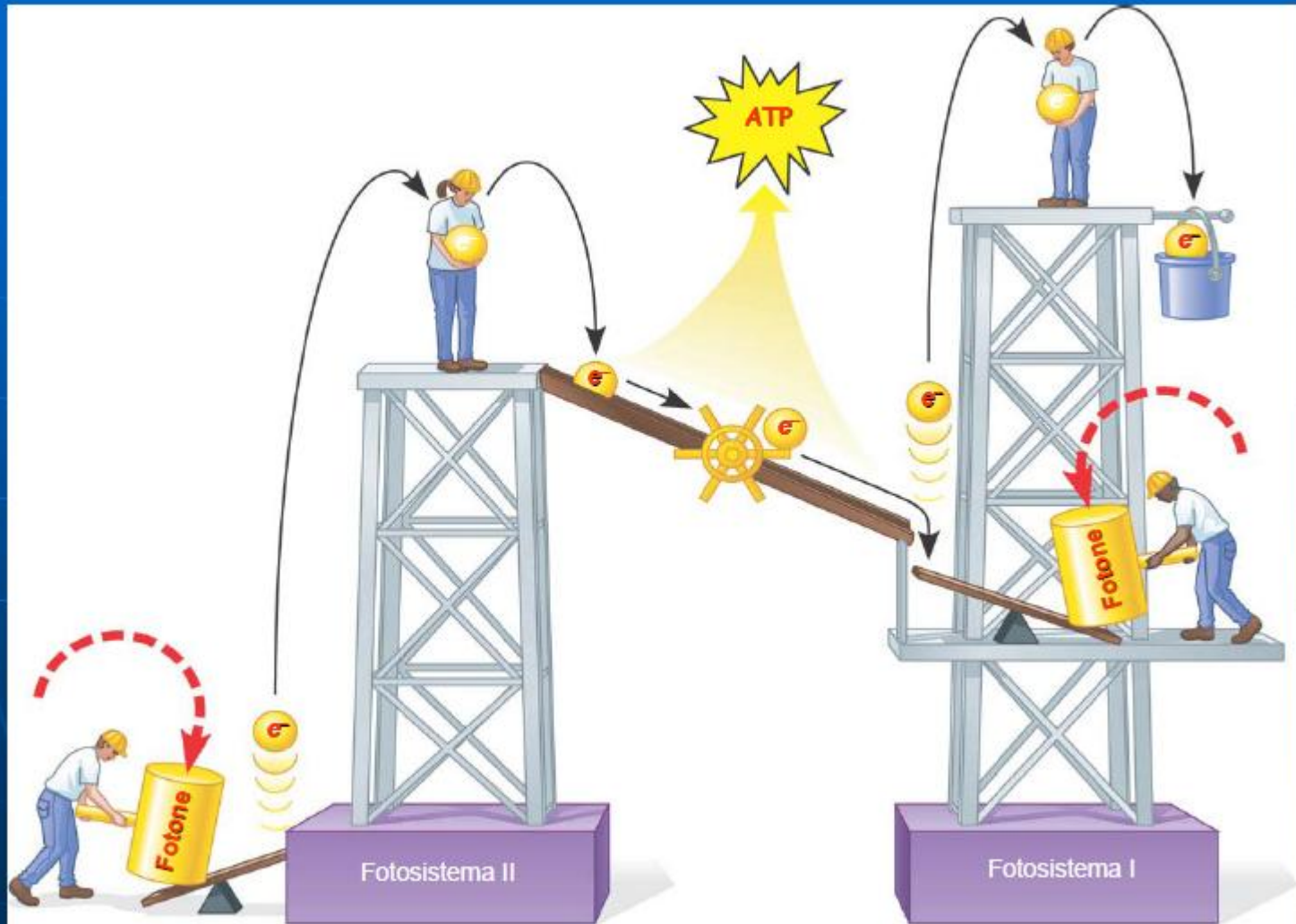


I trasportatori di e- sono sistemati verticalmente in funzione dei **potenziali redox** (tendenza a cedere e-)

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 alimenta il **gradiente protonico** contribuendo alla 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



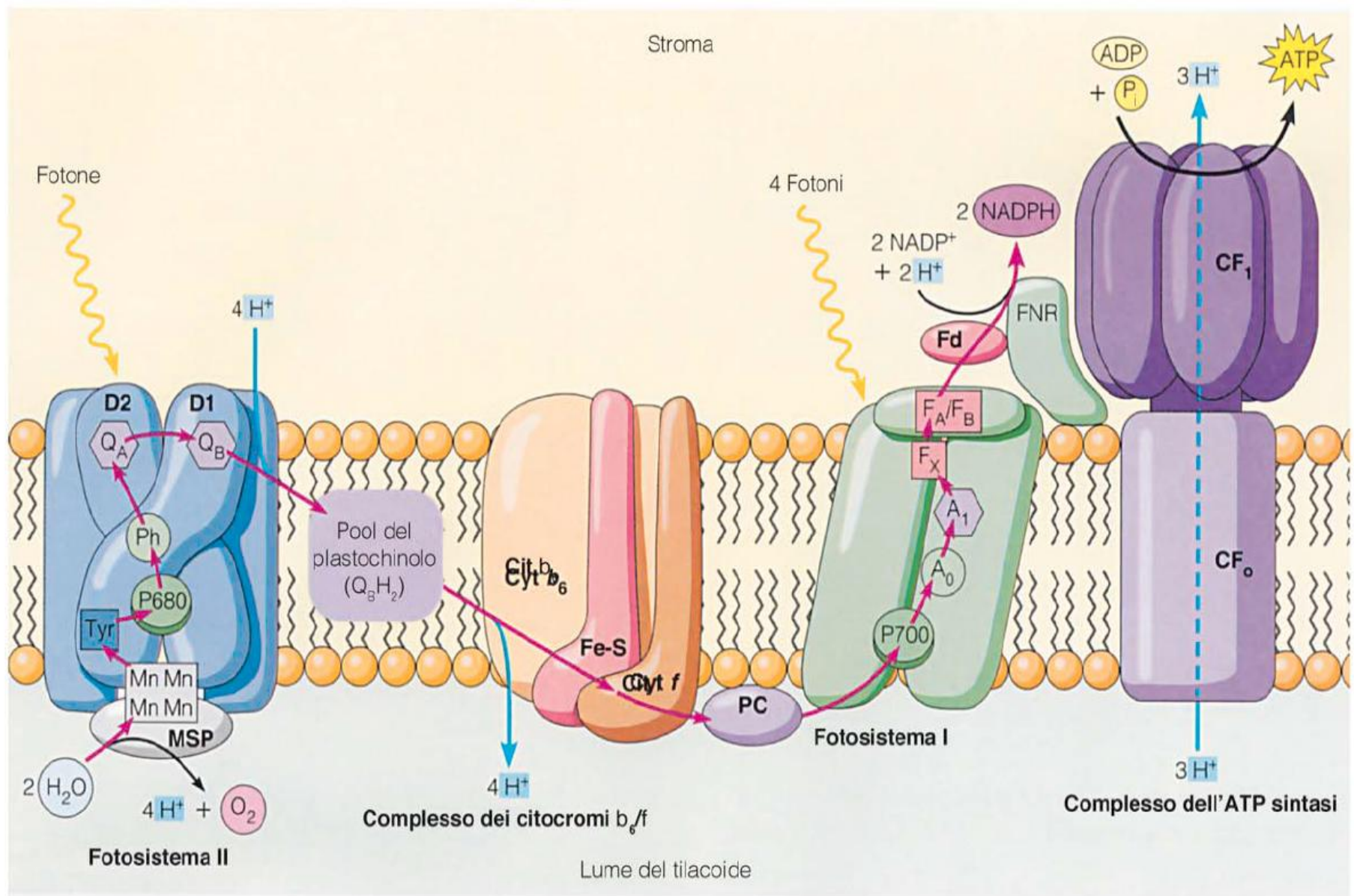
L'evento fotochimico I^{ario} è
trasferimento di 1 e- da Chl del centro di reazione*
→ *a una molecola accettrice*

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

- Il donatore iniziale è l' H_2O
- 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.



Stroma

Fotone

4 Fotoni

4H^+

$\text{ADP} + \text{P}_\text{i}$

3H^+

ATP

Pool del plastoquinolo ($\text{Q}_\text{B}\text{H}_2$)

4H^+

3H^+

Fotosistema II

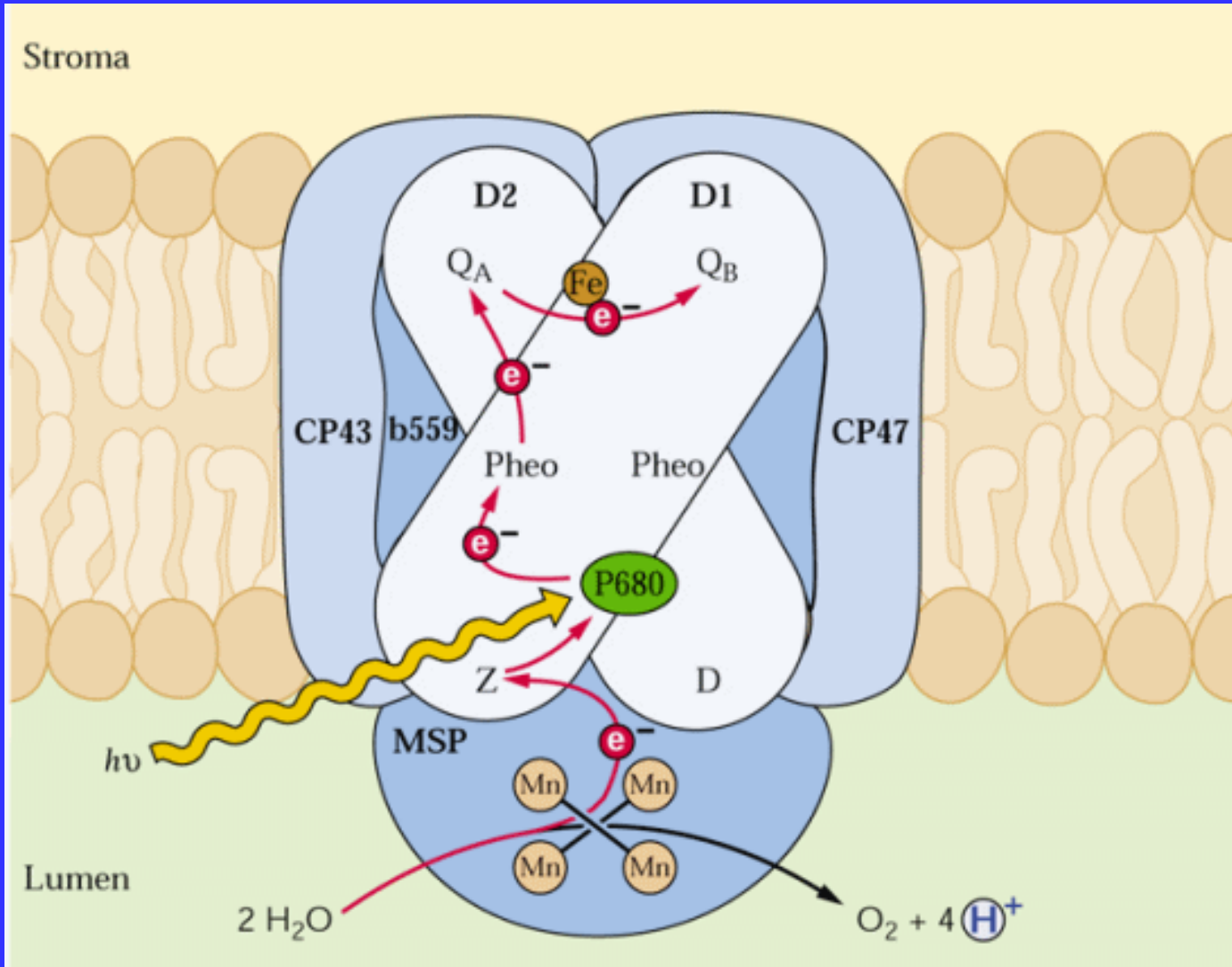
Complesso dei citocromi b_6/f

Fotosistema I

Complesso dell'ATP sintasi

Lume del tilacoide

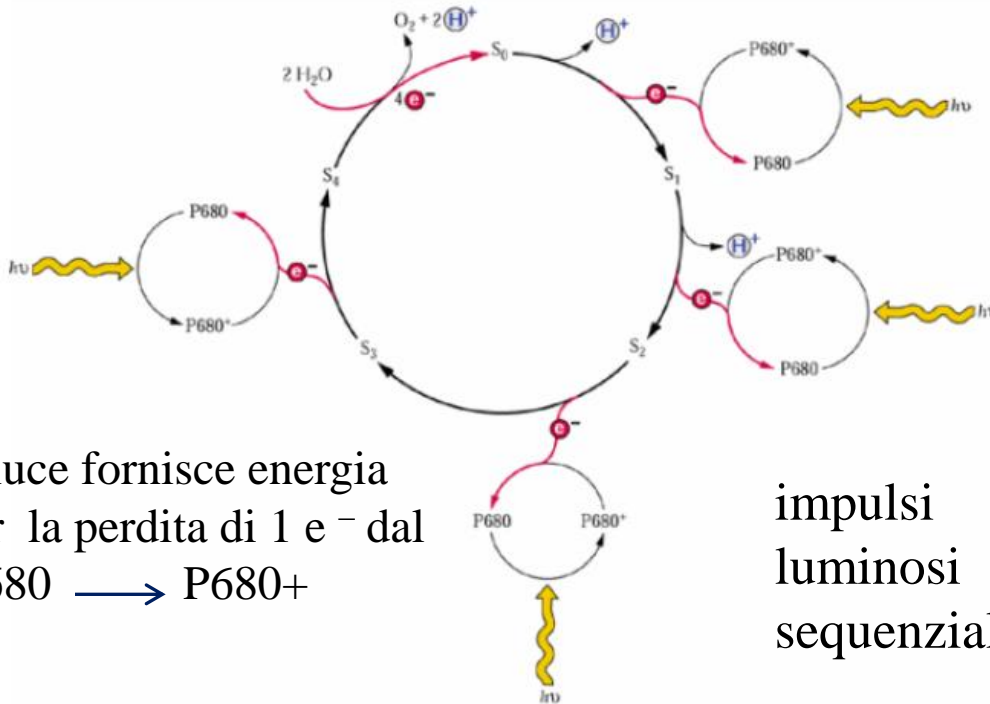
Modello strutturale del centro di reazione del PSII



- D1 e D2 sono 2 proteine del centro di reazione a cui è legato il P680
- Pheo = Feofitina
- Q_A e Q_B sono i 2 plastochinoni

complesso di fotolisi:
atomi di Mn
mol. tirosina
in gruppo di proteine

L'ossidazione dell'acqua coinvolge una complessa serie di reazioni operate dal **complesso che evolve l'ossigeno** (**OEC = Oxygen Evolving Complex**), associato al PSII



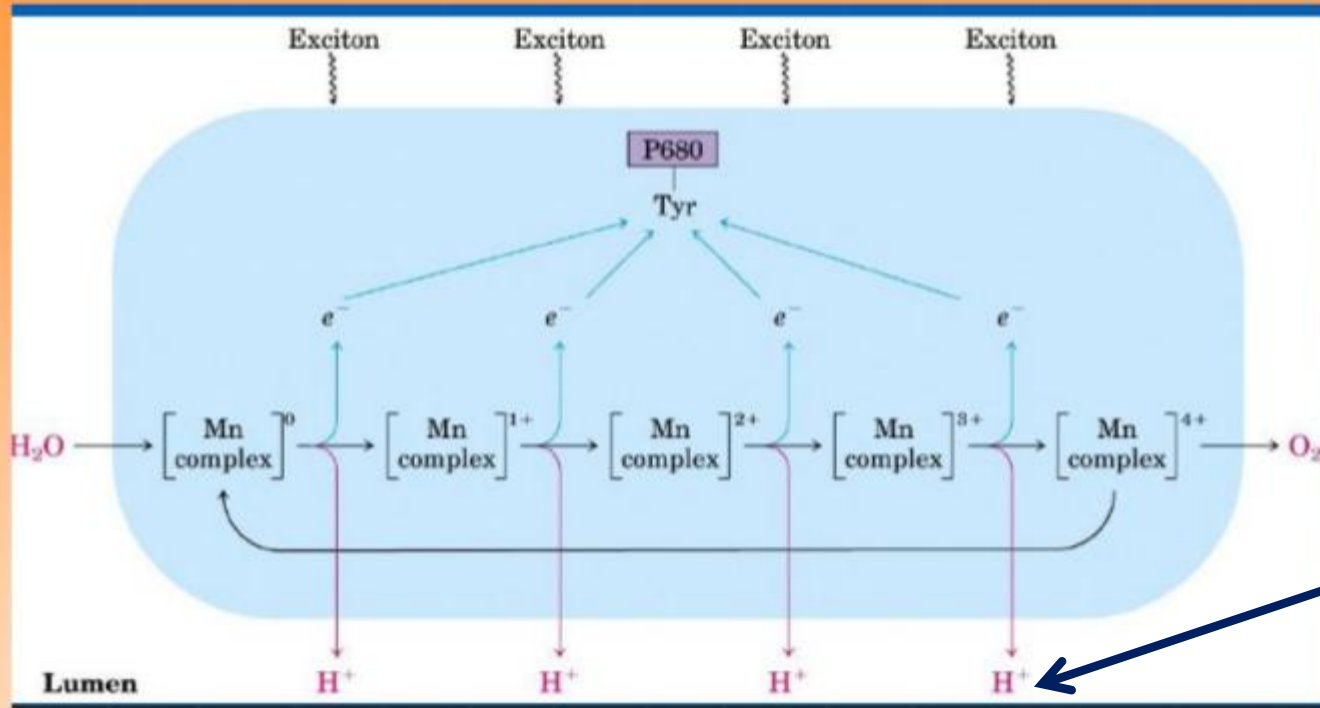
la luce fornisce energia per la perdita di 1 e⁻ dal P 680 → P680⁺

impulsi luminosi sequenziali

Meccanismo dello stato S dell'OEC

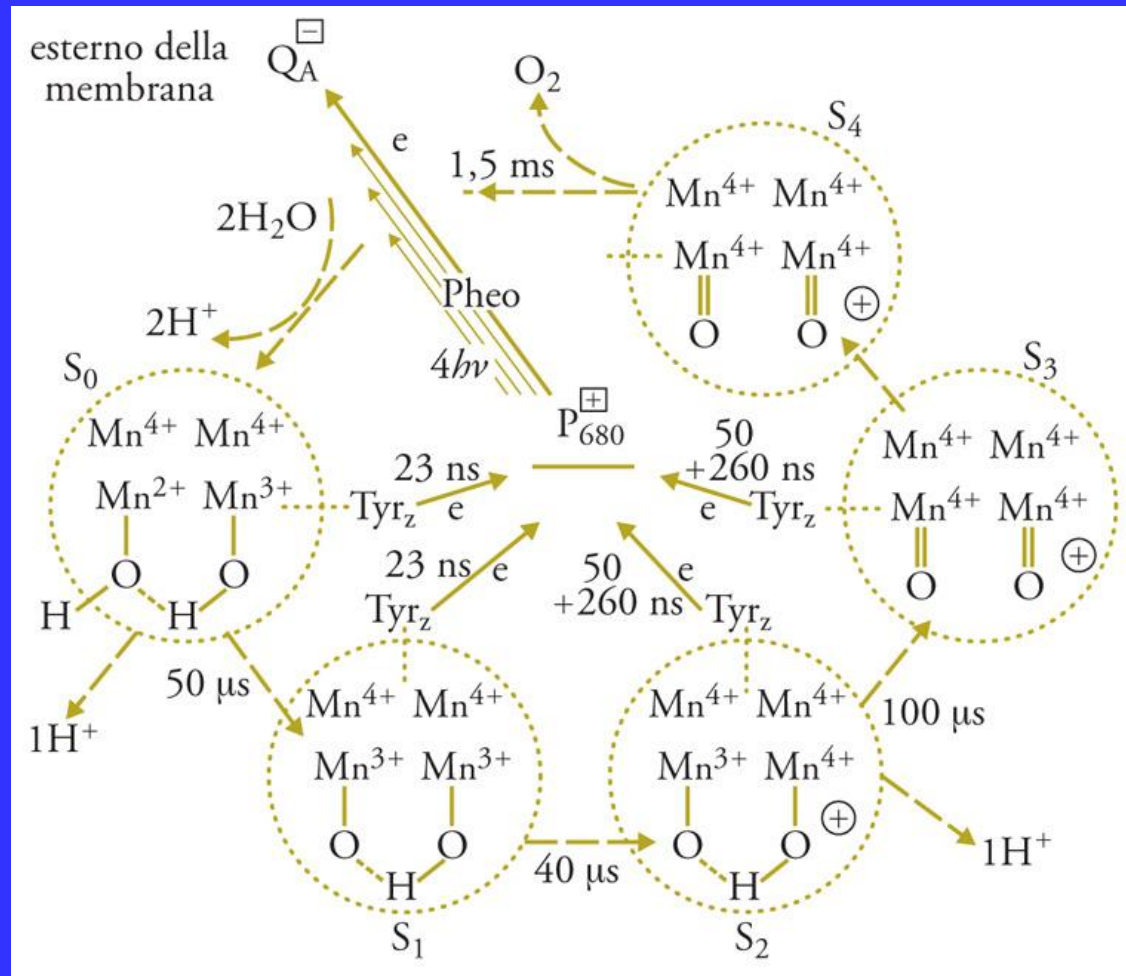
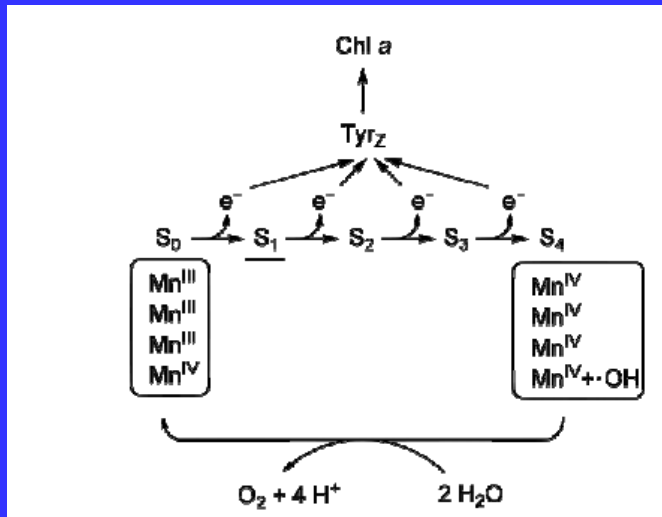
5 stati sempre più ossidati da S0 a S4
 Gli impulsi luminosi fanno avanzare il sistema fino allo stato più ossidato S4 che produce O₂ senza bisogno di luce e torna allo stato iniziale di ossidazione S0

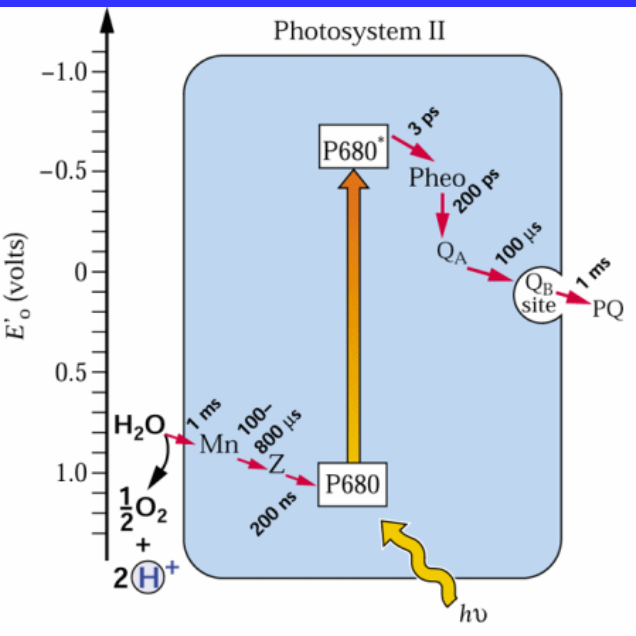
Il complesso evolvente ossigeno



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

5 steps per la completa ossidazione di 2 mol. di H_2O e il trasferimento di 4 elettroni al $P680^+$





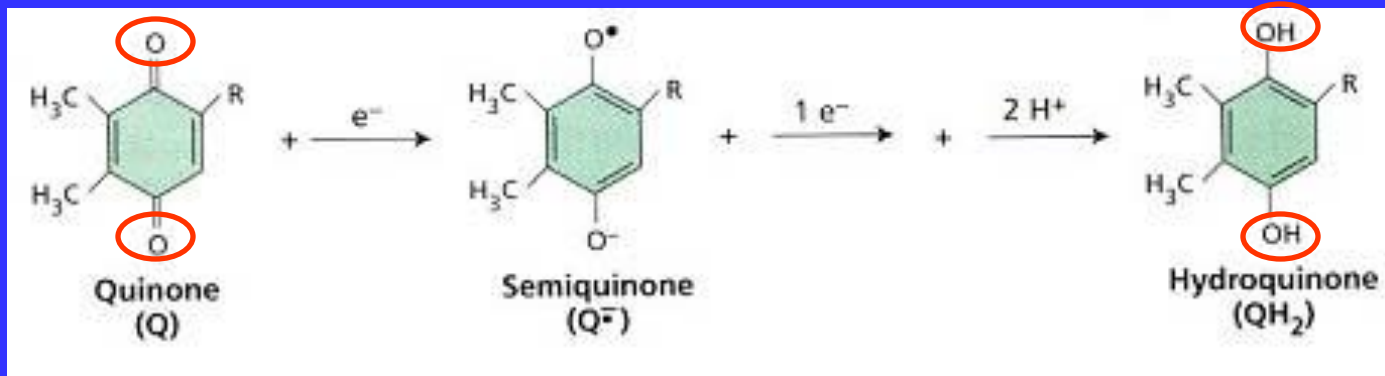
un I° elettrone è trasferito dalla feofitina a $Q_A \rightarrow Q_A^-$
(plastosemichinone)

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^-

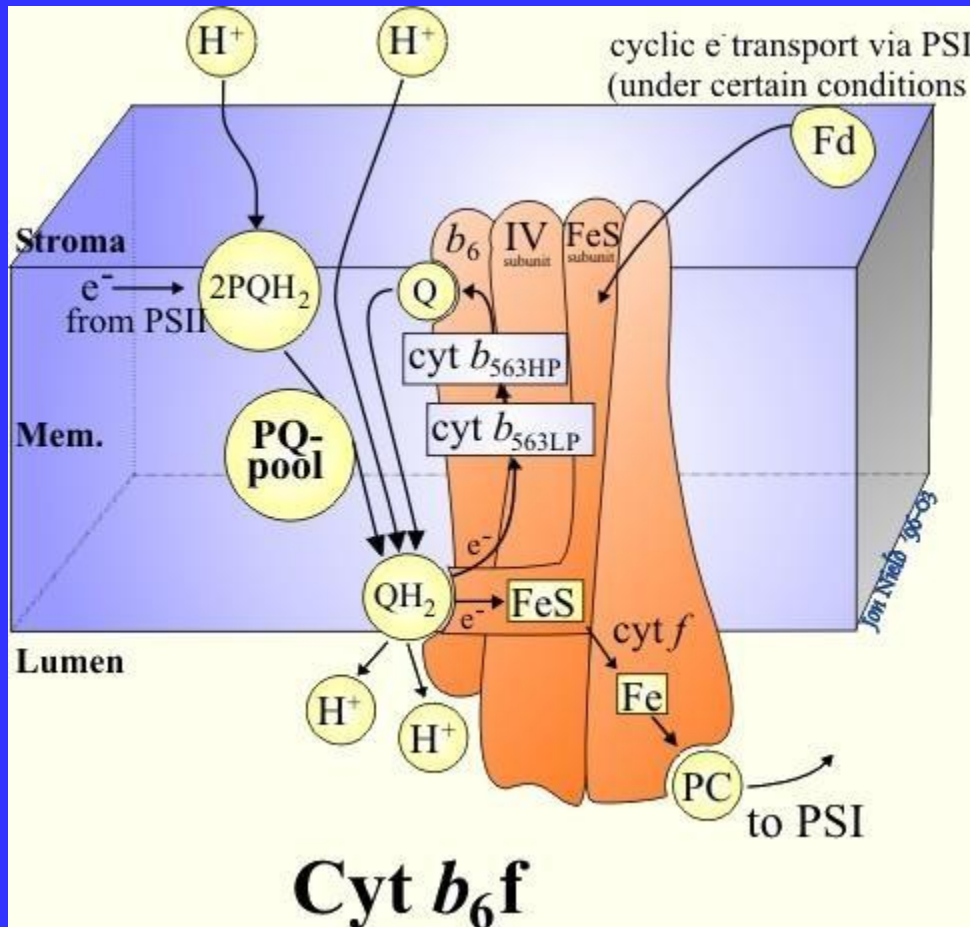
l'elettrone passa da Q_A^- a $Q_B^- \rightarrow Q_B^{2-}$

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



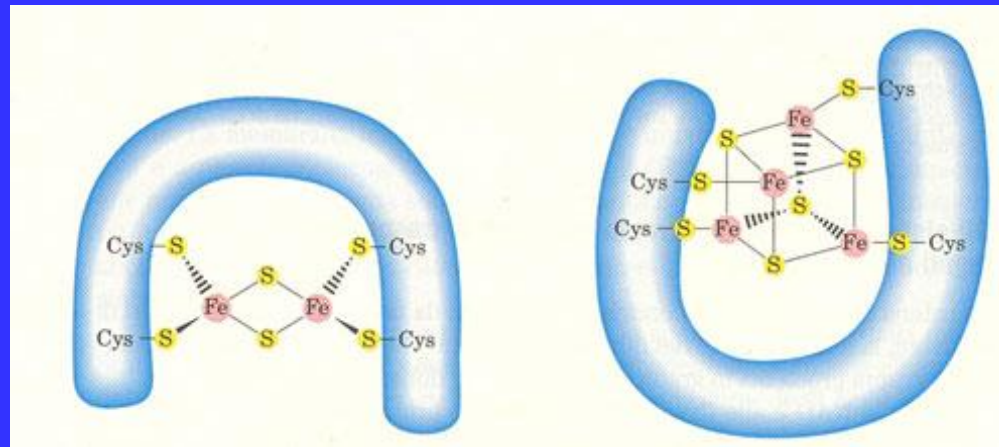
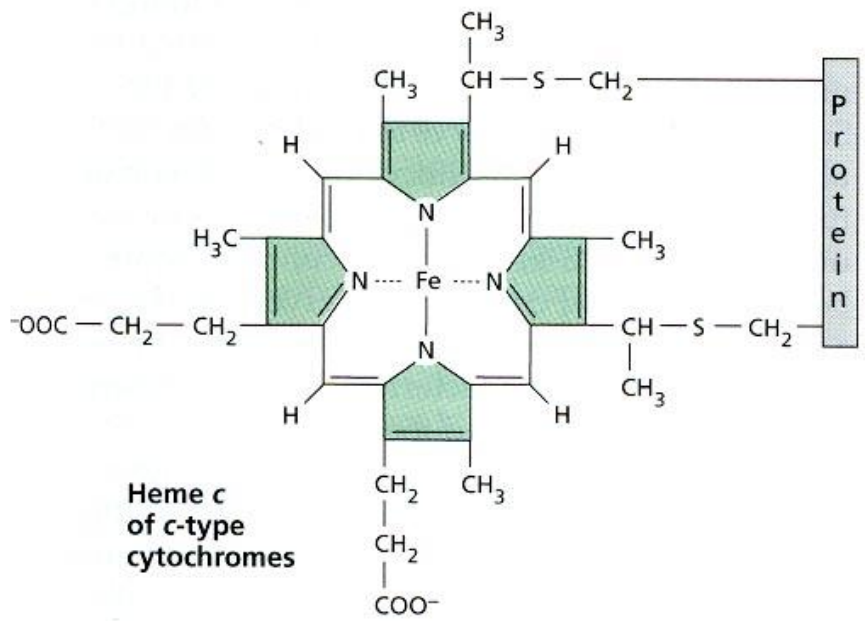
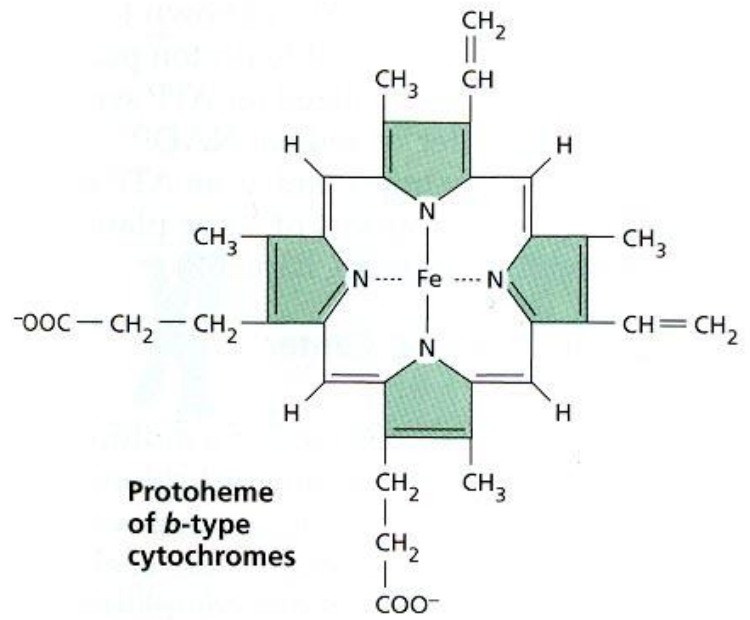
Plastochinone

CITOCROMO *b6f*



contiene 4 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)
4. **Plastocianina**= proteina
solubile contenente rame



Proteine Fe-S

CICLO Q

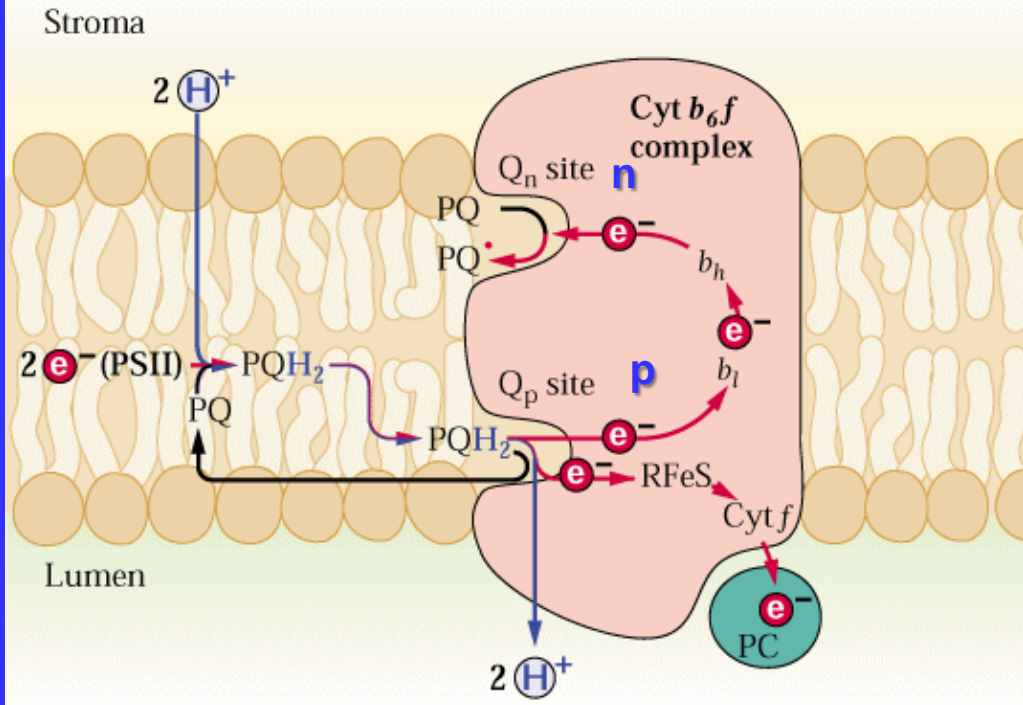
ossidazione plastoidrochinone

un elettrone va verso il PS I

Ogni PC trasporta 1 e- per volta.

un elettrone innesca un processo ciclico

(A) First turnover



I° PQH2:

Lato p

1° e- : FeS_R → cit f → PC → P700 (PSI)

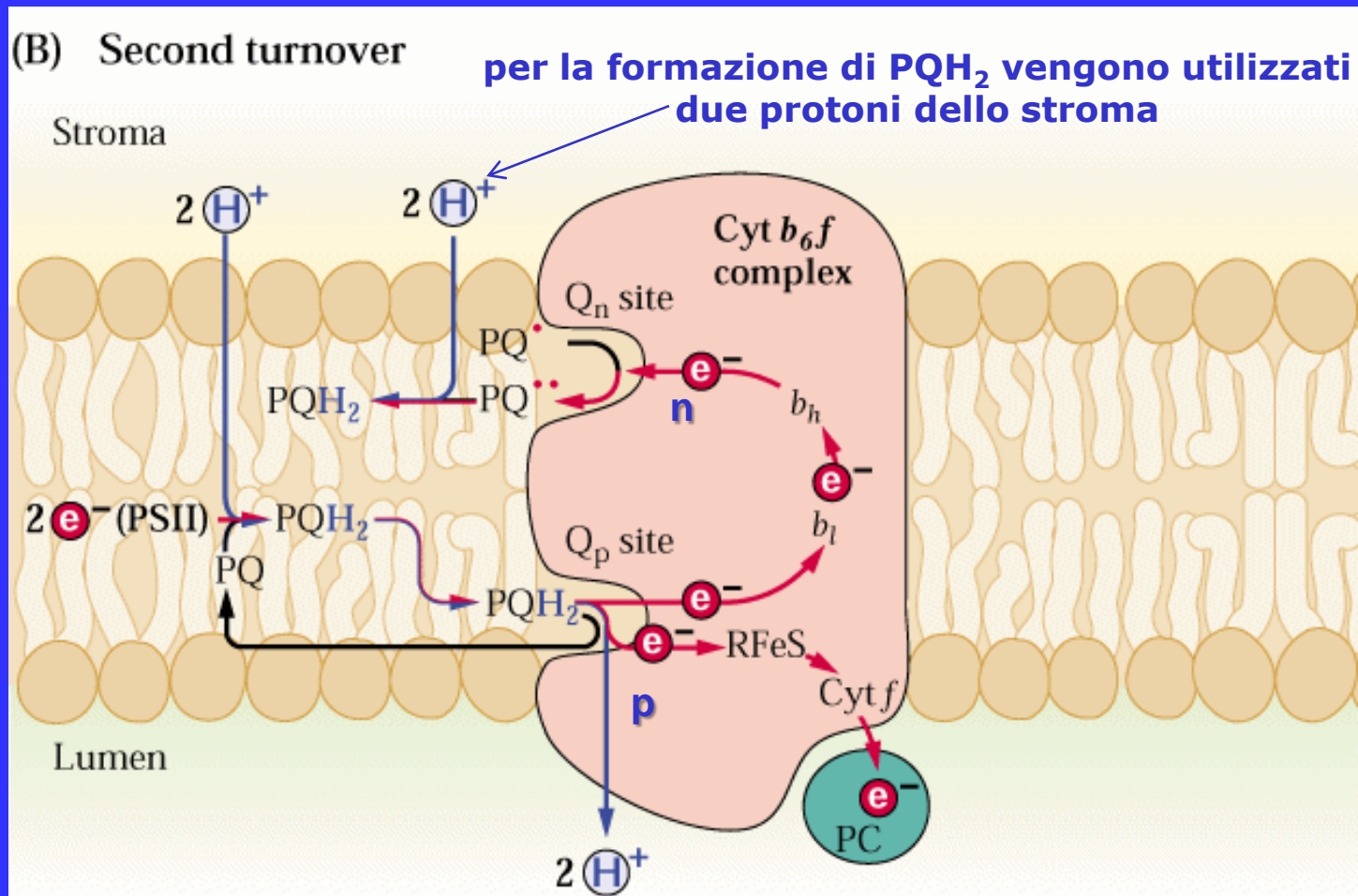
Lato n

2° e- : cit b₆ (1) → cit b₆ (2) → PQ

↓
PQ-

semichinone

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



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 e aumenta il numero di H⁺ pompati
per ogni e⁻ rispetto alla semplice sequenza lineare

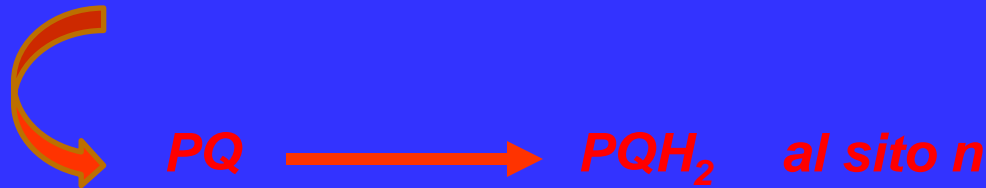


risultato finale: ***4 protoni traslocati nel lumen del tilacoide***

2 elettroni trasferiti

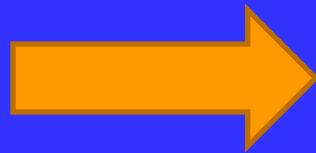
Il **ciclo Q** si completa con l'ossidazione della **1^a molecola di PQH₂**
al sito **P** e i **2 H⁺** liberati nel lume

Il complesso citocromo B6f deve girare 2 volte per ogni reazione



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



Generazione del potenziale elettrochimico :



diversa concentrazione degli H⁺ sui 2 lati della membrana

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

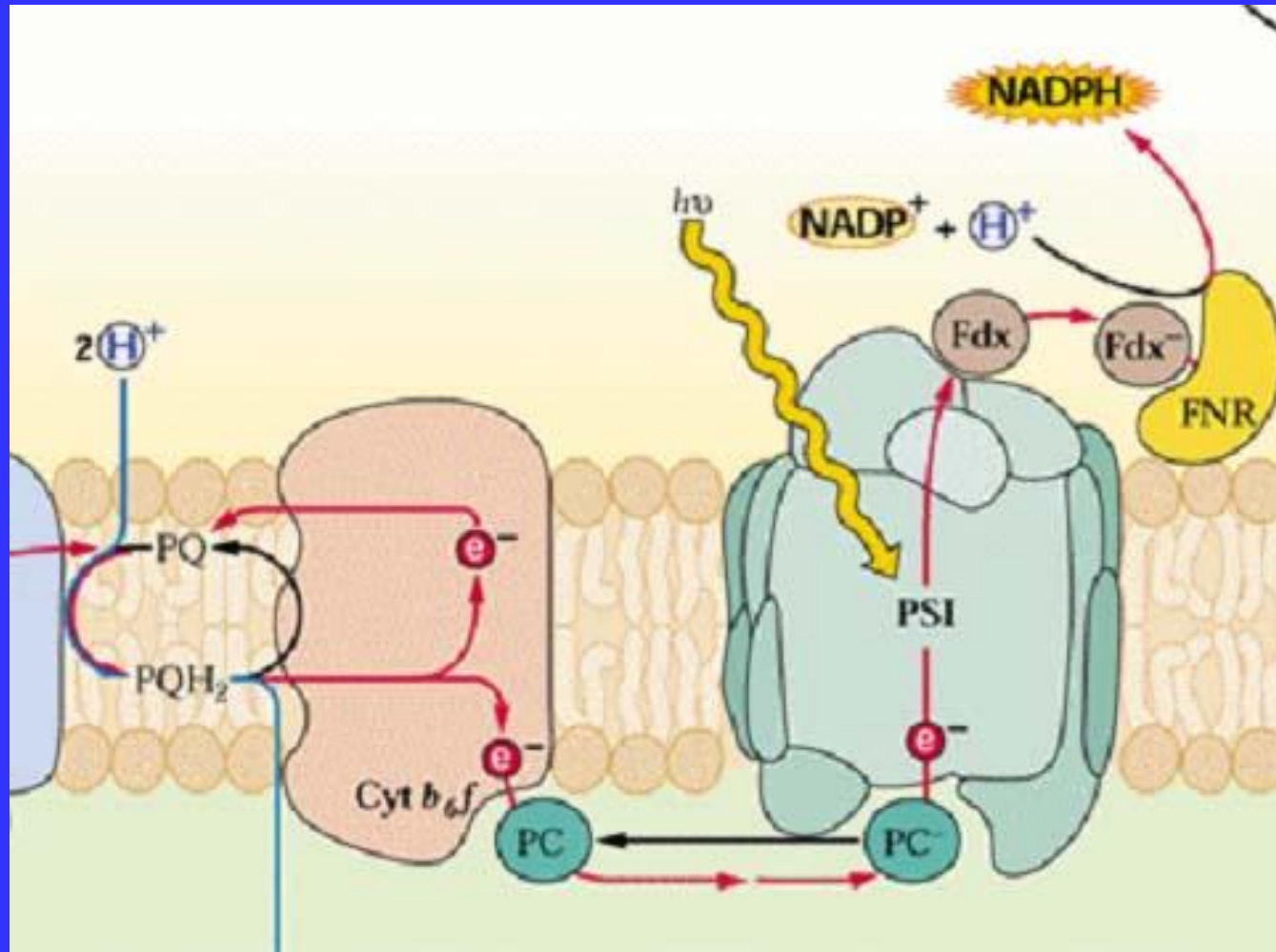
In conclusione $2 e^-$ vengono trasferiti al PS I mediante



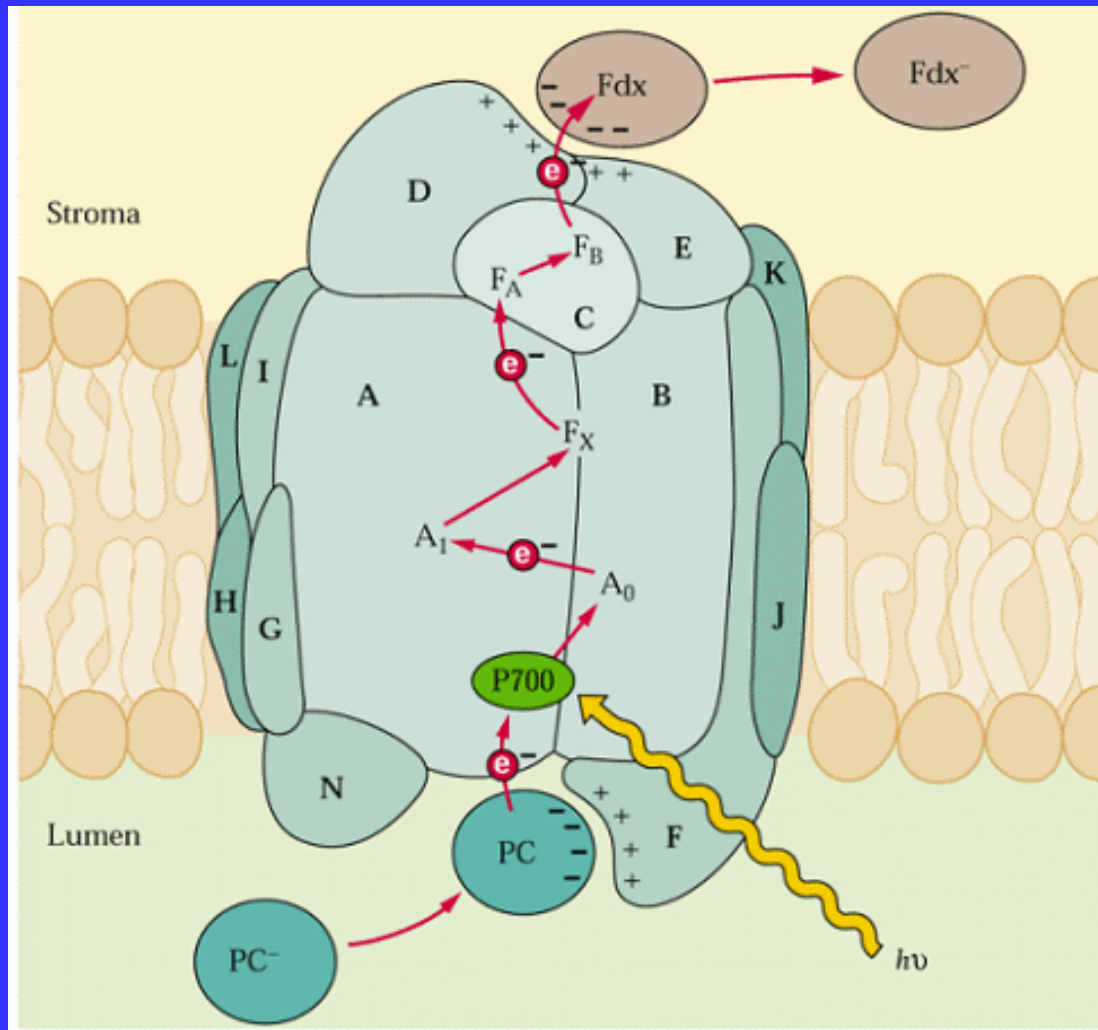
inoltre :



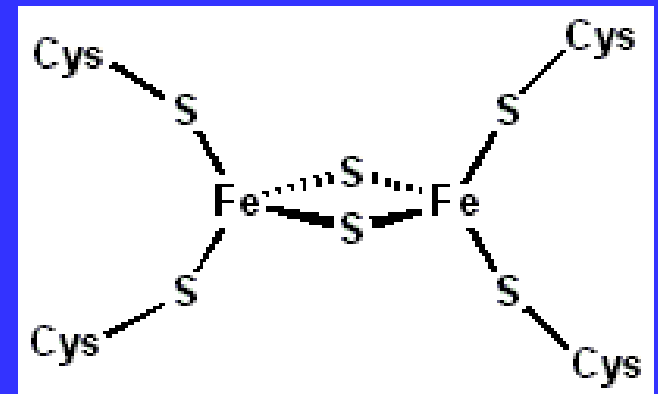
Dalla plastocianina al fotosistema I

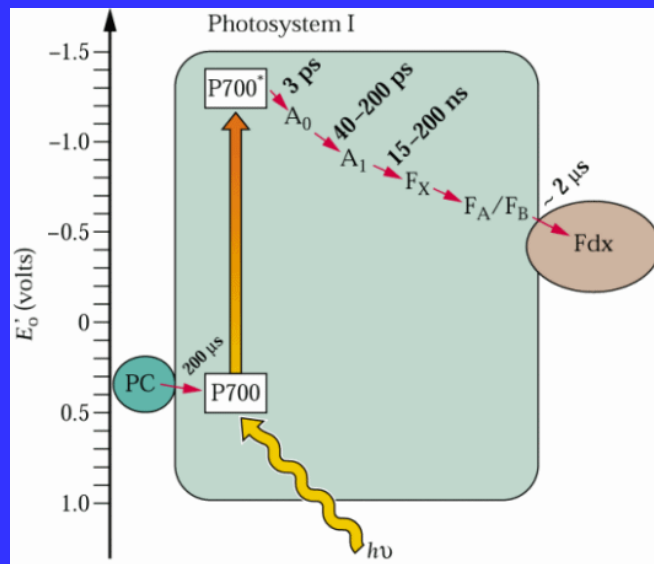


Modello strutturale del centro di reazione del PSI



*Fdx = ferredossina
proteina solubile
Fe-S*

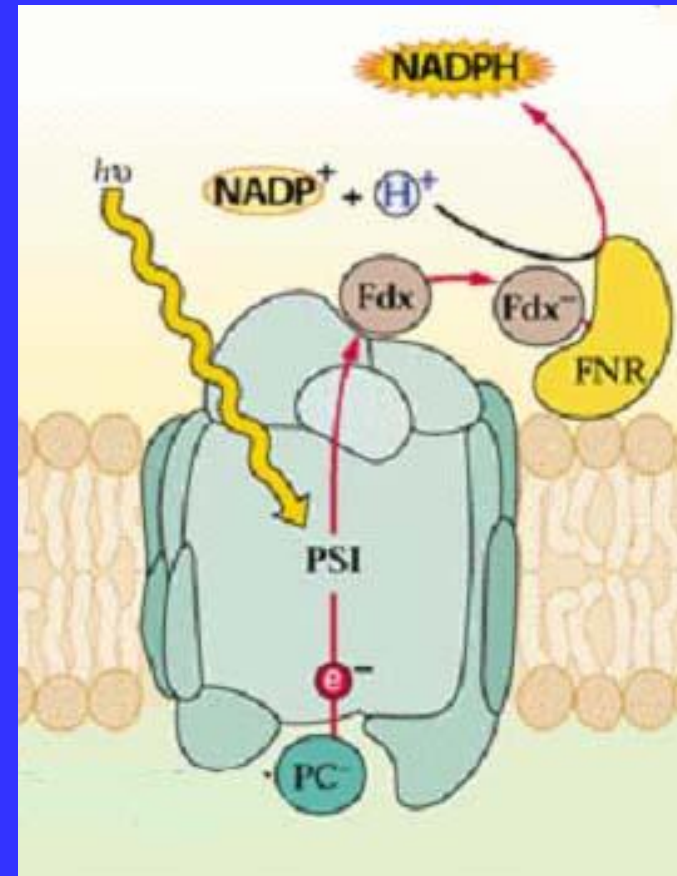




la ferredossina non trasferisce
gli elettroni
direttamente al **NADP⁺**

ma all'enzima **FNR**
ferredossina-NADP⁺ reduttasi
che trasferisce i due elettroni al
NADP⁺

durante la riduzione del
NADP⁺ → NADPH
un protone viene prelevato dallo stroma



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



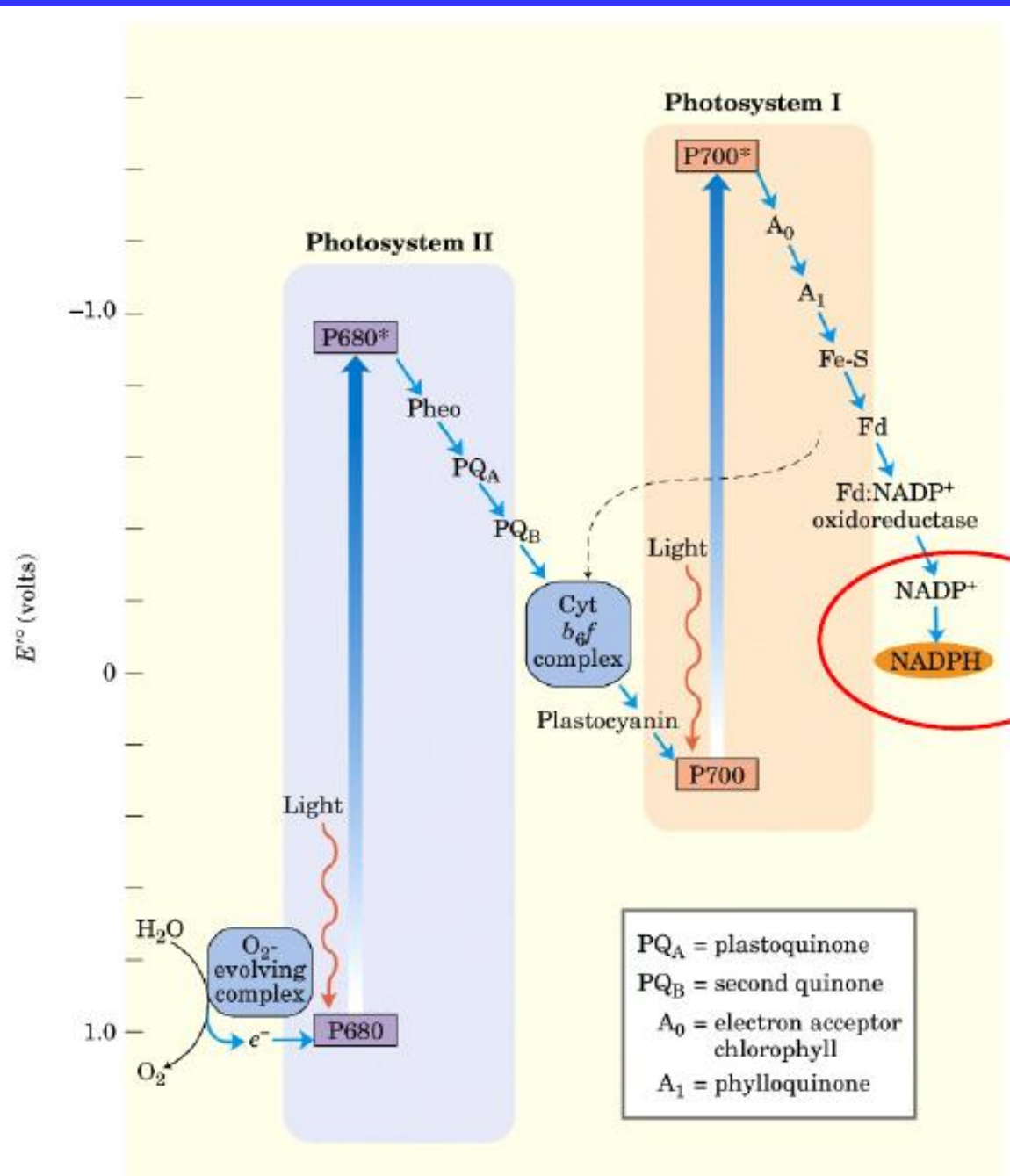
- 2 quanti di luce vengono assorbiti per il passaggio di 1 e⁻:

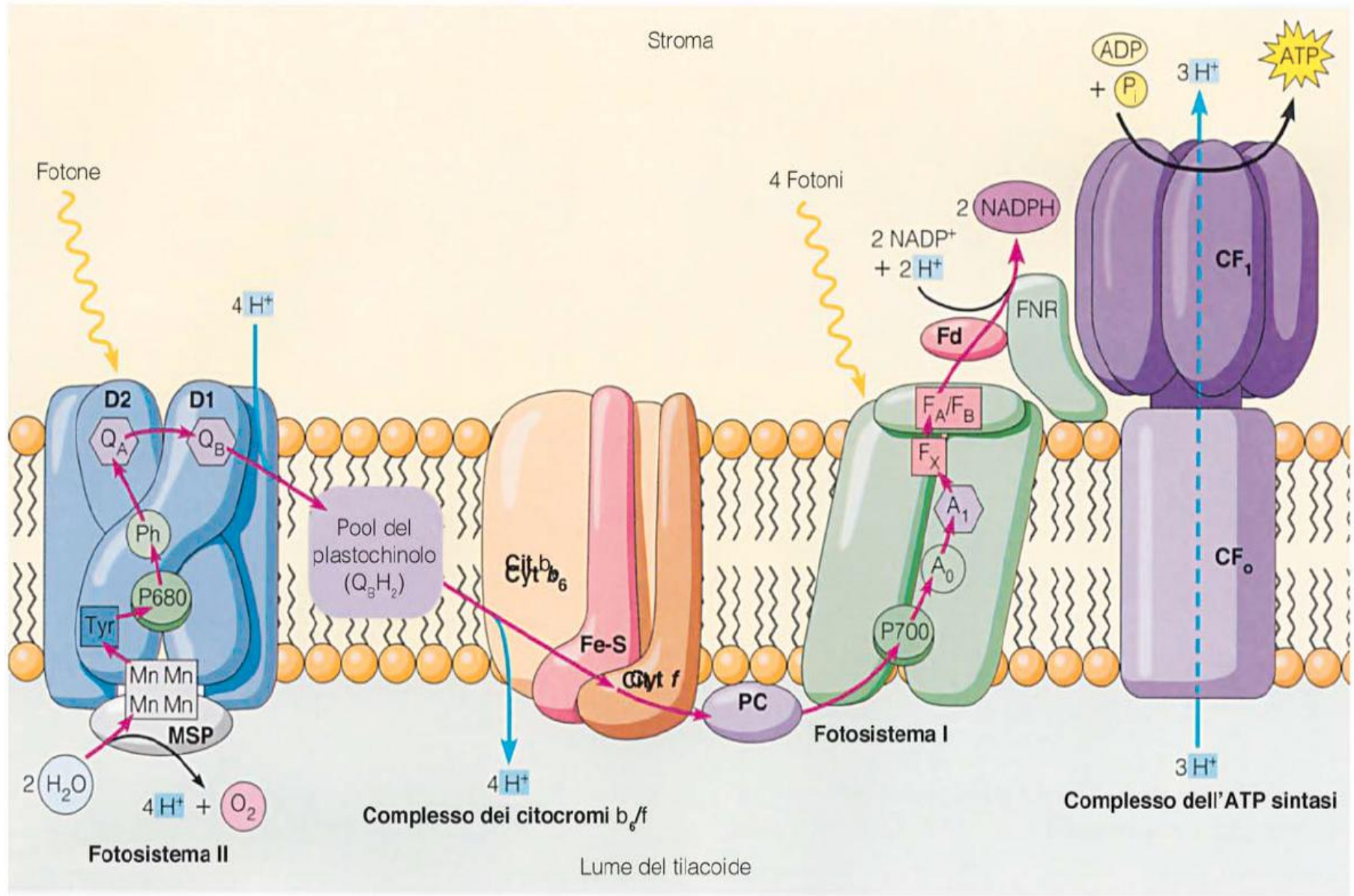
—————> 1 quanto per ogni PS

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

8 quanti di luce : 4 per ogni fotosistema

SCHEMA Z





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

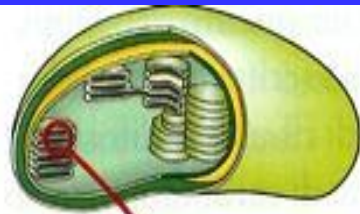
FOTOFOSFORILAZIONE

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

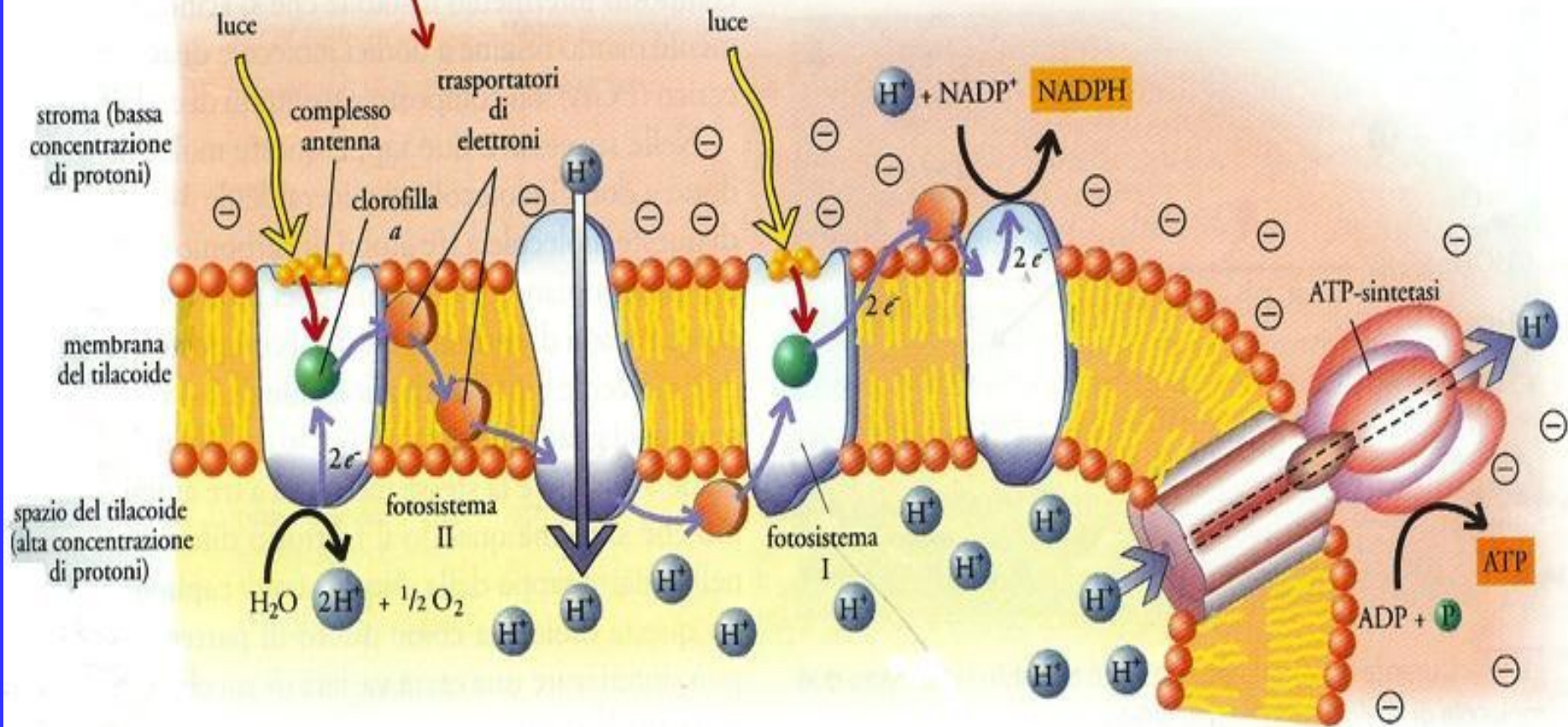
- Lo stroma diventa più alcalino
- Il lume diventa più acido

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

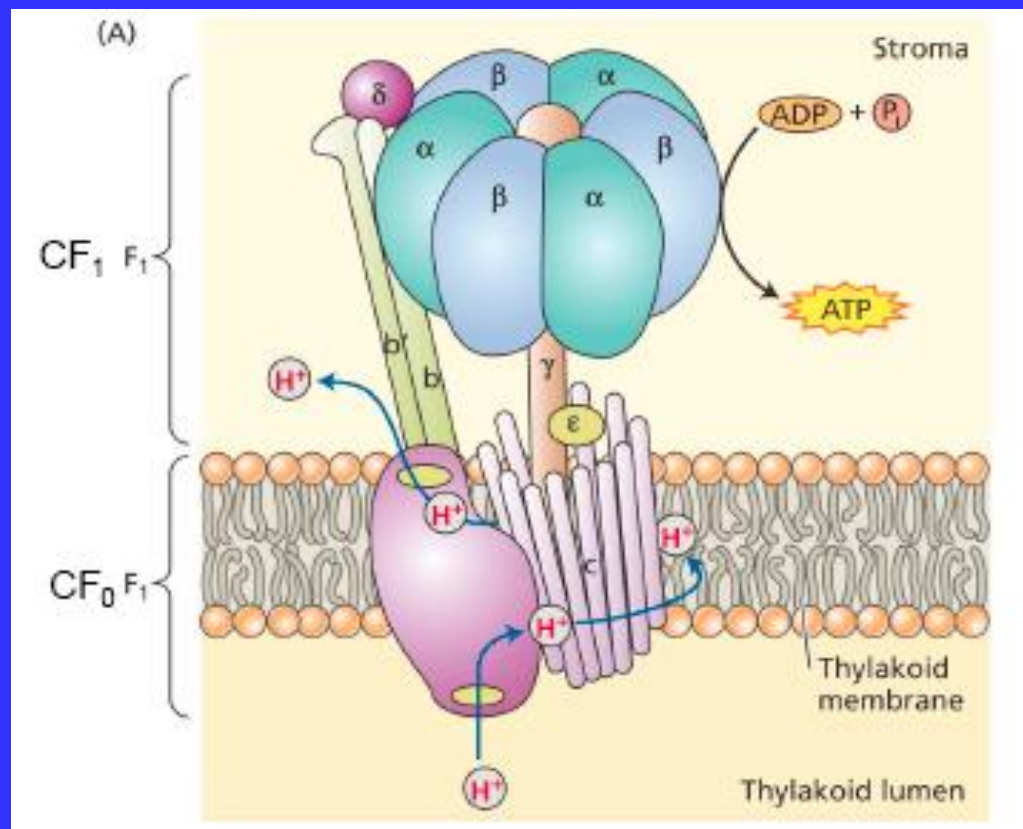
attraverso il quale passano gli H⁺

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

ATP-Sintetasi

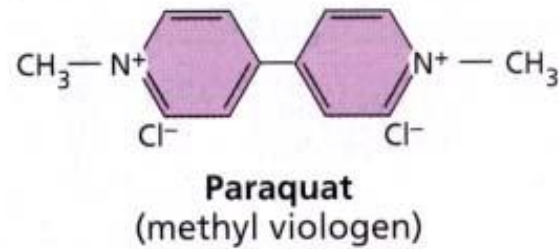


Legame tra ADP + Pi

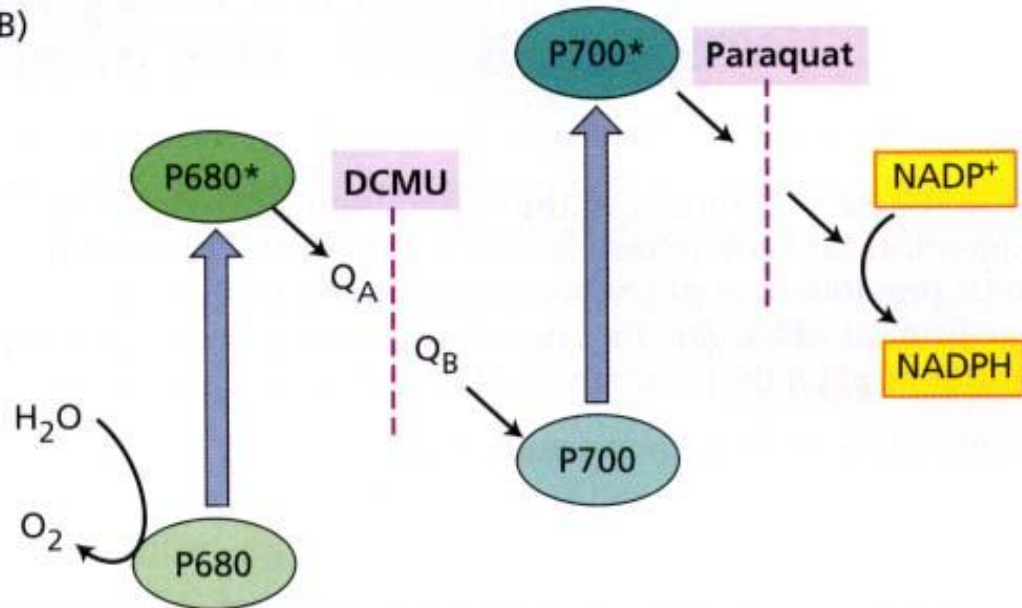


Alcuni erbicidi bloccano il trasporto fotosintetico degli elettroni

(A)



(B)

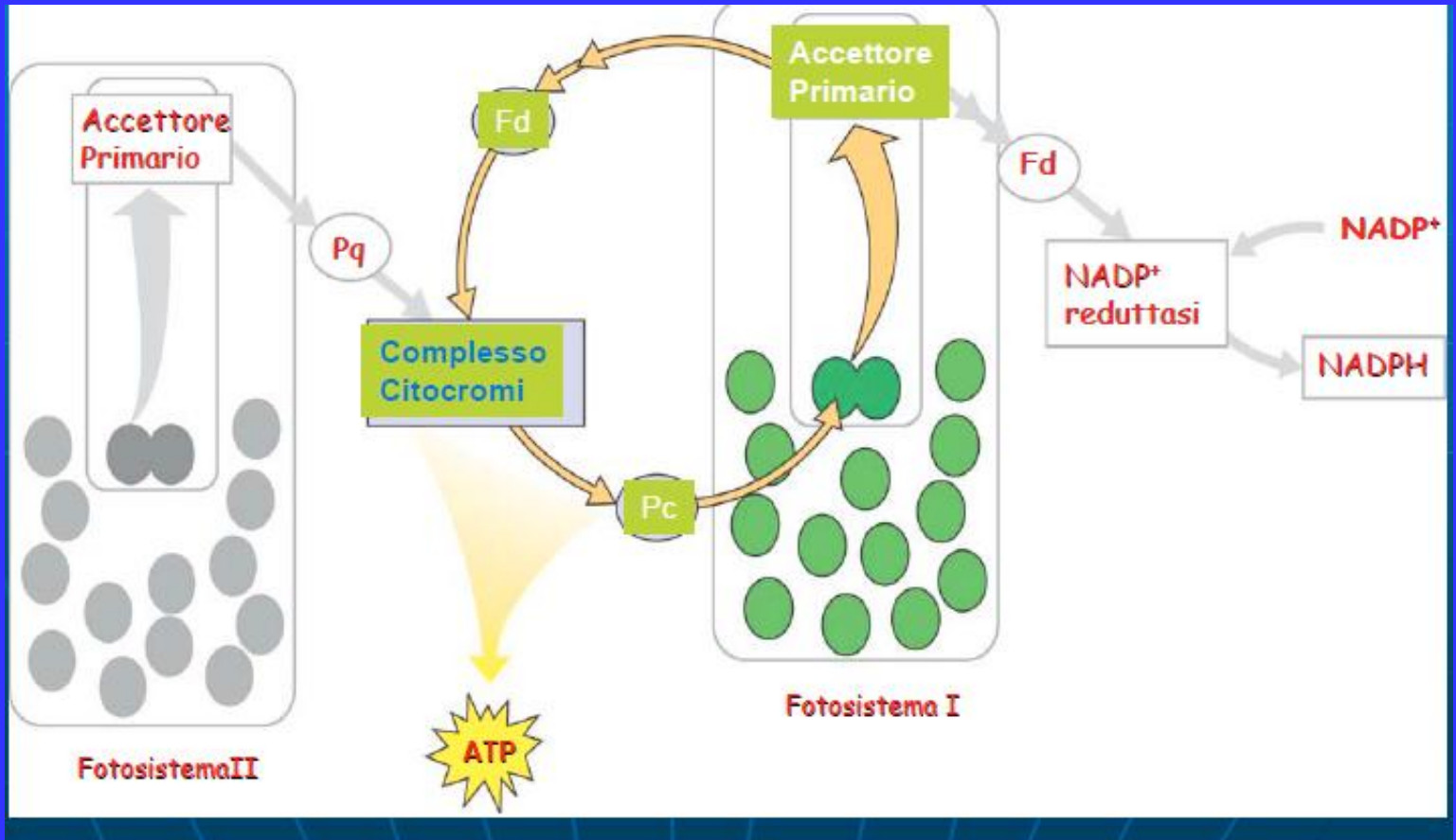


esiste anche una catena di *trasporto ciclico di elettroni*

Il PSI riduce la Fdx

Fdx_{red} riduce

il PQ → PQH₂ del cit *b₆f* → SI ATP
NO NADPH



Non servono e⁻ del PSII



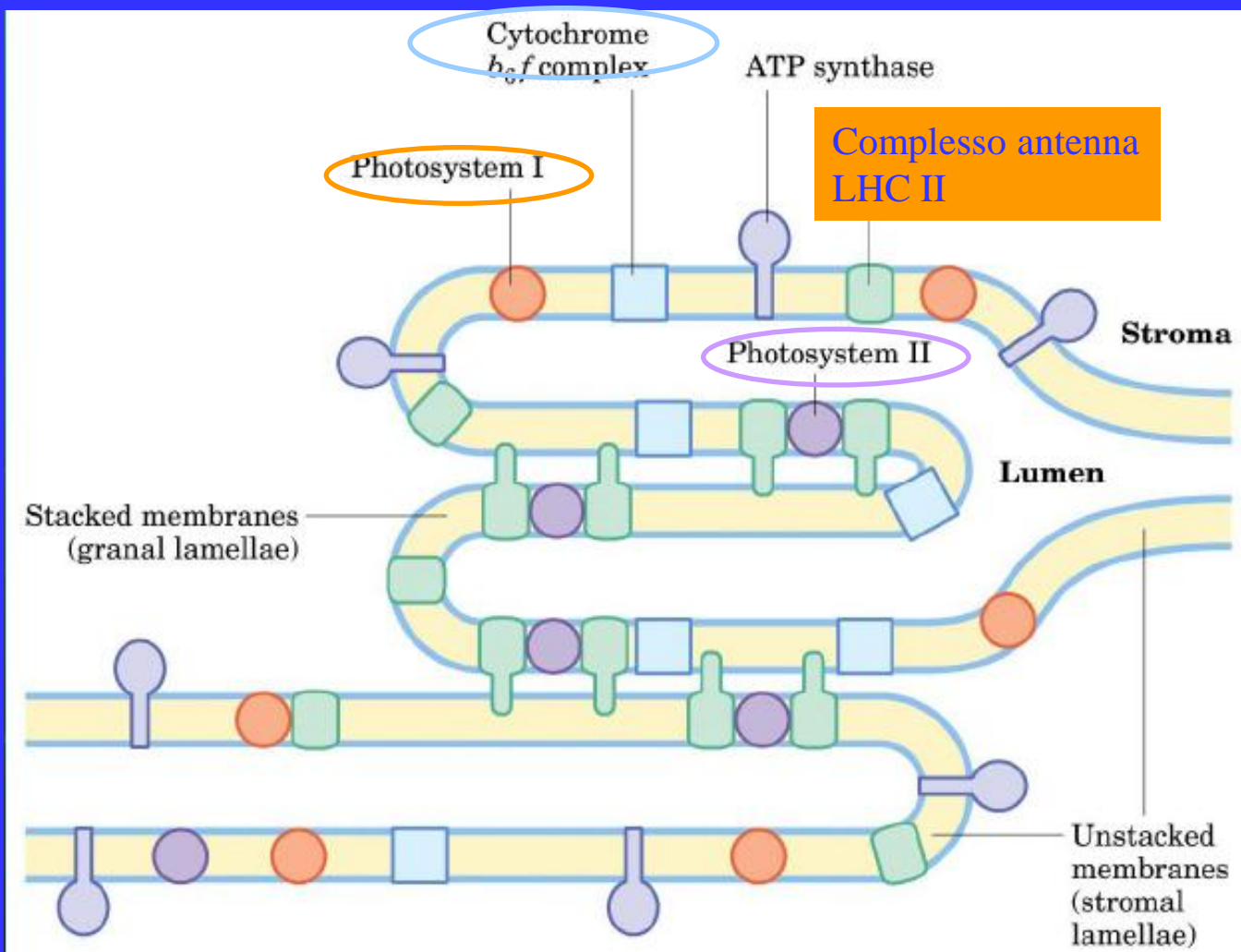
*è utilizzato solo il PSI
il PSII non funziona*

In condizioni particolari:

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

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

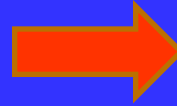


Nel caso in cui PQH_2 resti in forma ridotta :

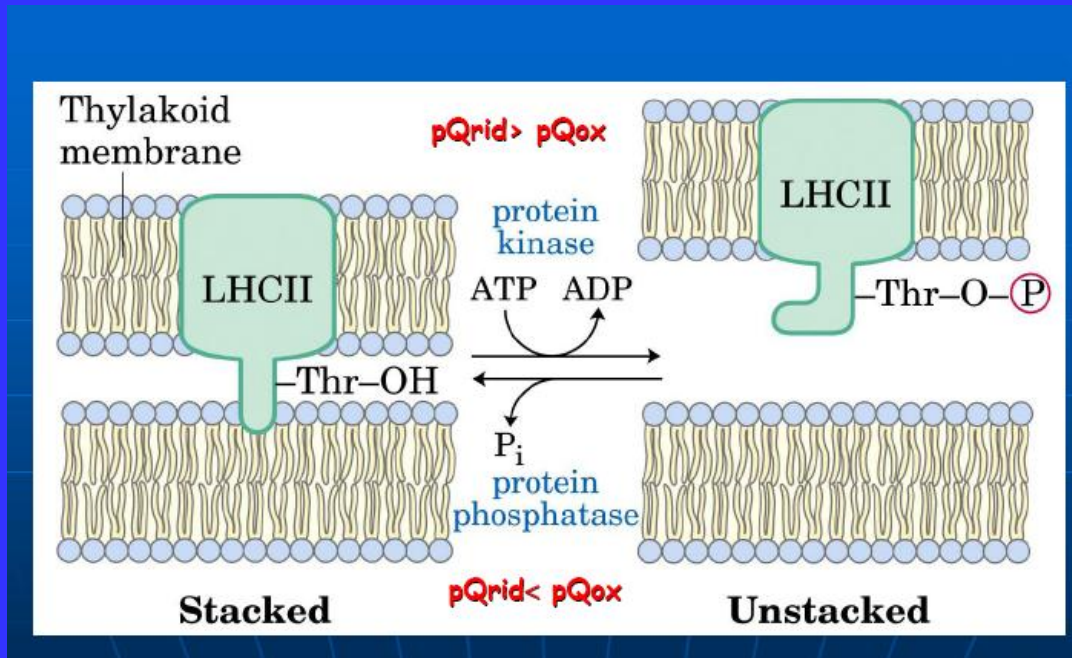
- Scarso funzionamento PS I
- Eccessiva illuminazione

$$Q_{rid} > Q_{ox}$$

Fosforilazione del
complesso antenna del PSII



LHC II= light harvesting Complex



la distribuzione dell'energia tra PSI e PSII è controllata dalla fosforilazione di LHC-II

PQH₂ attiva una chinasi che fosforila LHC-II

repulsione elettrostatica

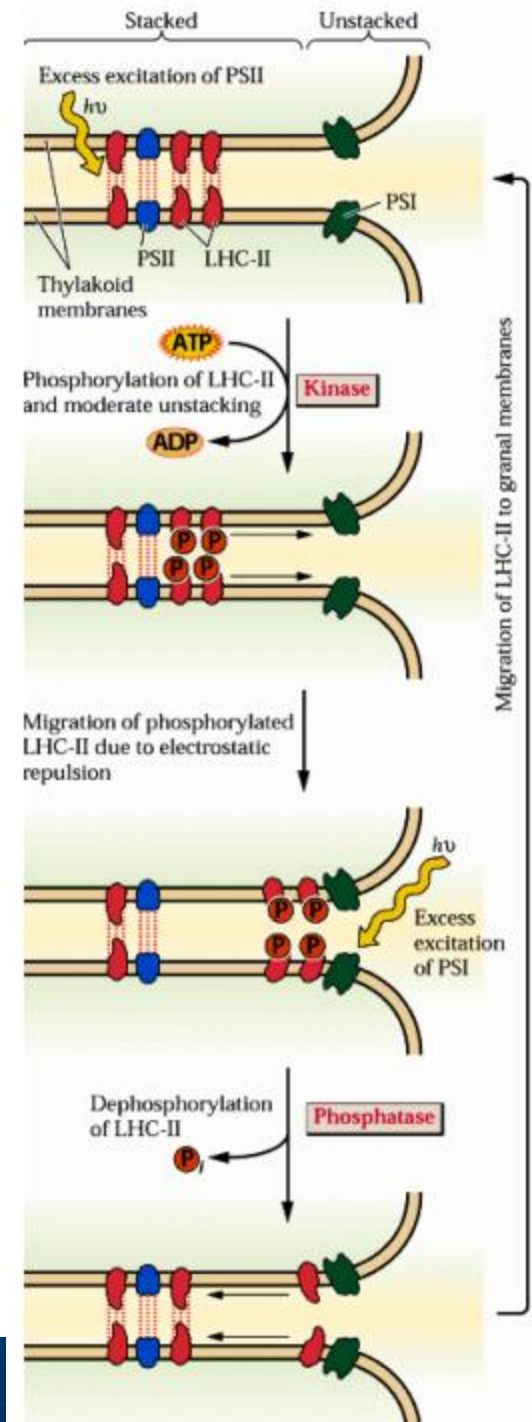
→ l'attivazione del PS-I causa l'ossidazione di PQH₂

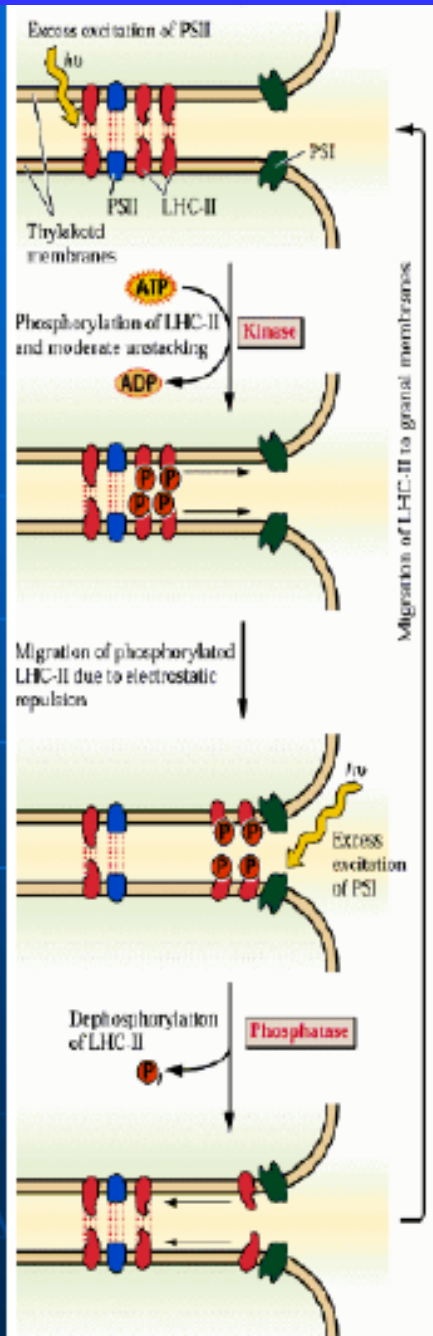
si attiva una fosfatasi

LHC-II si defosforila

LHC-II migra verso il PS-II

Diminuiscono le attività collegate con il PS II, aumenta l'attività 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