

# FOTOSINTESI

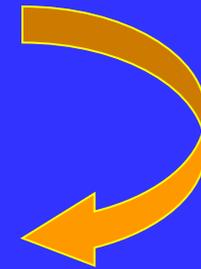
La fotosintesi è il processo con il quale le piante sintetizzano composti organici da materiali inorganici in presenza di luce solare.

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



I **carboidrati** formati contengono più energia rispetto ai prodotti di partenza  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$

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:

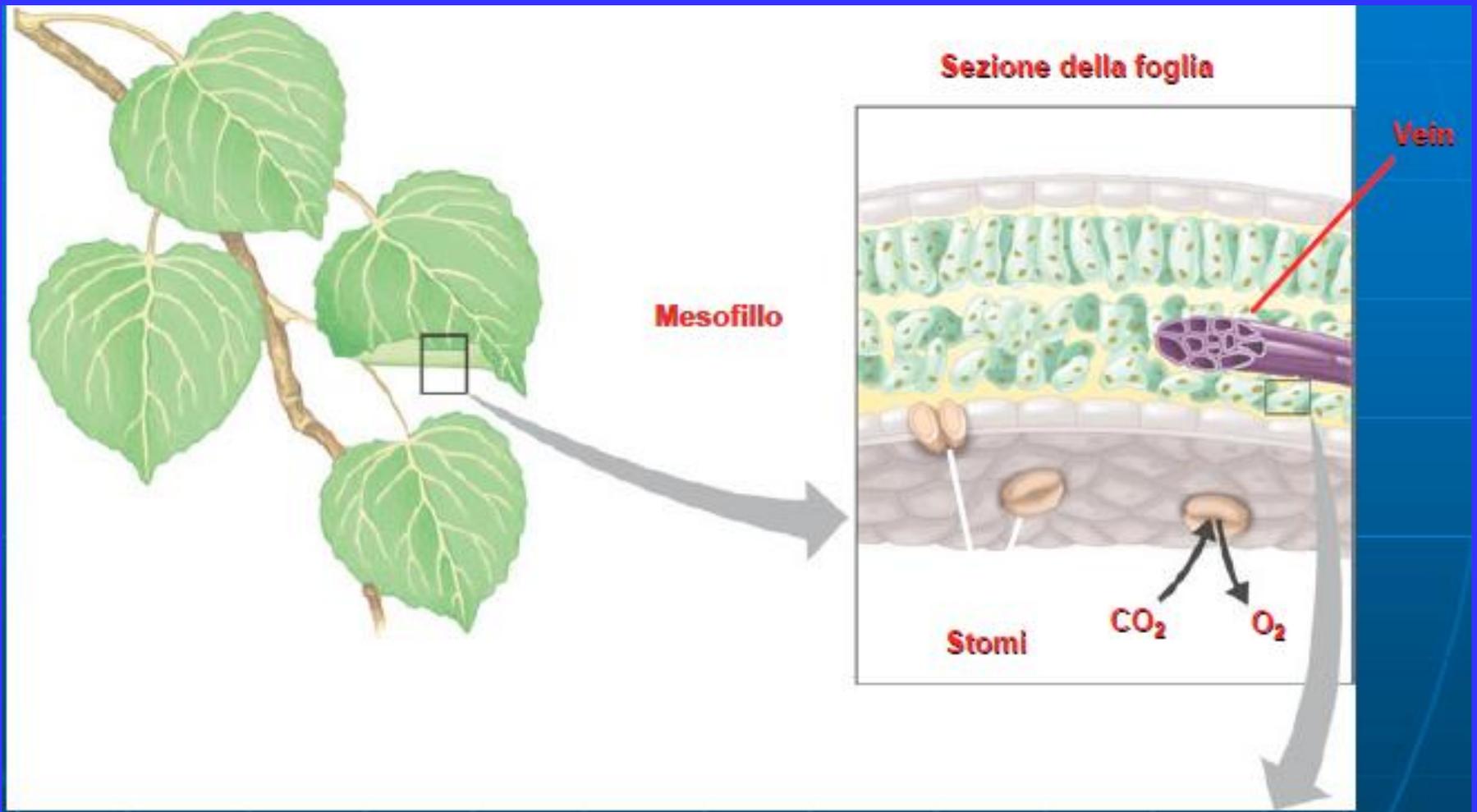


- L'ossigeno viene liberato sotto forma di gas  $\text{O}_2$
- L'idrogeno sotto forma di ioni  $\text{H}^+$  ed elettroni

**L'acqua è una molecola stabile.**

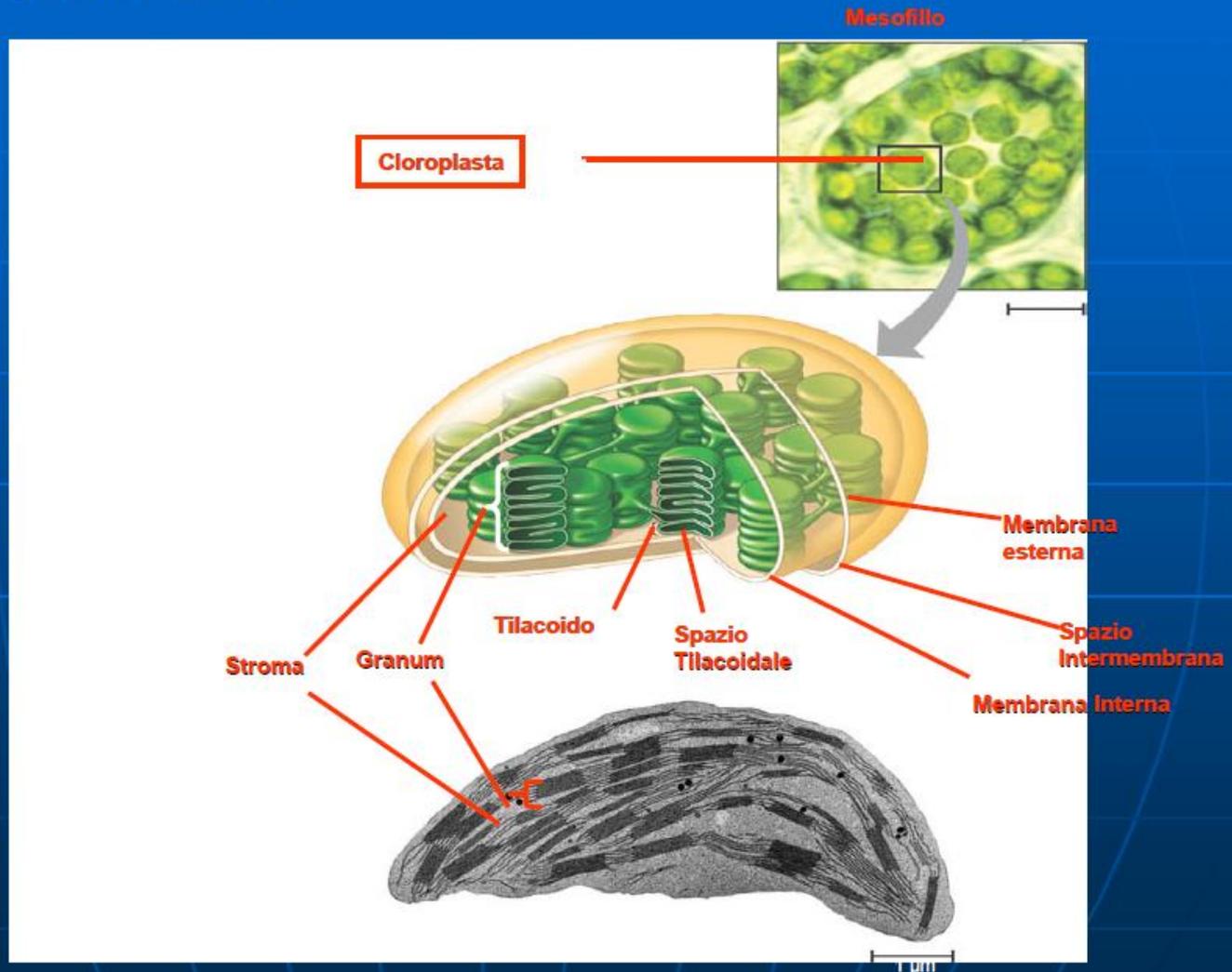
Attraverso la **fotolisi = scissione per mezzo della luce**

***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];
```

## Fase luminosa

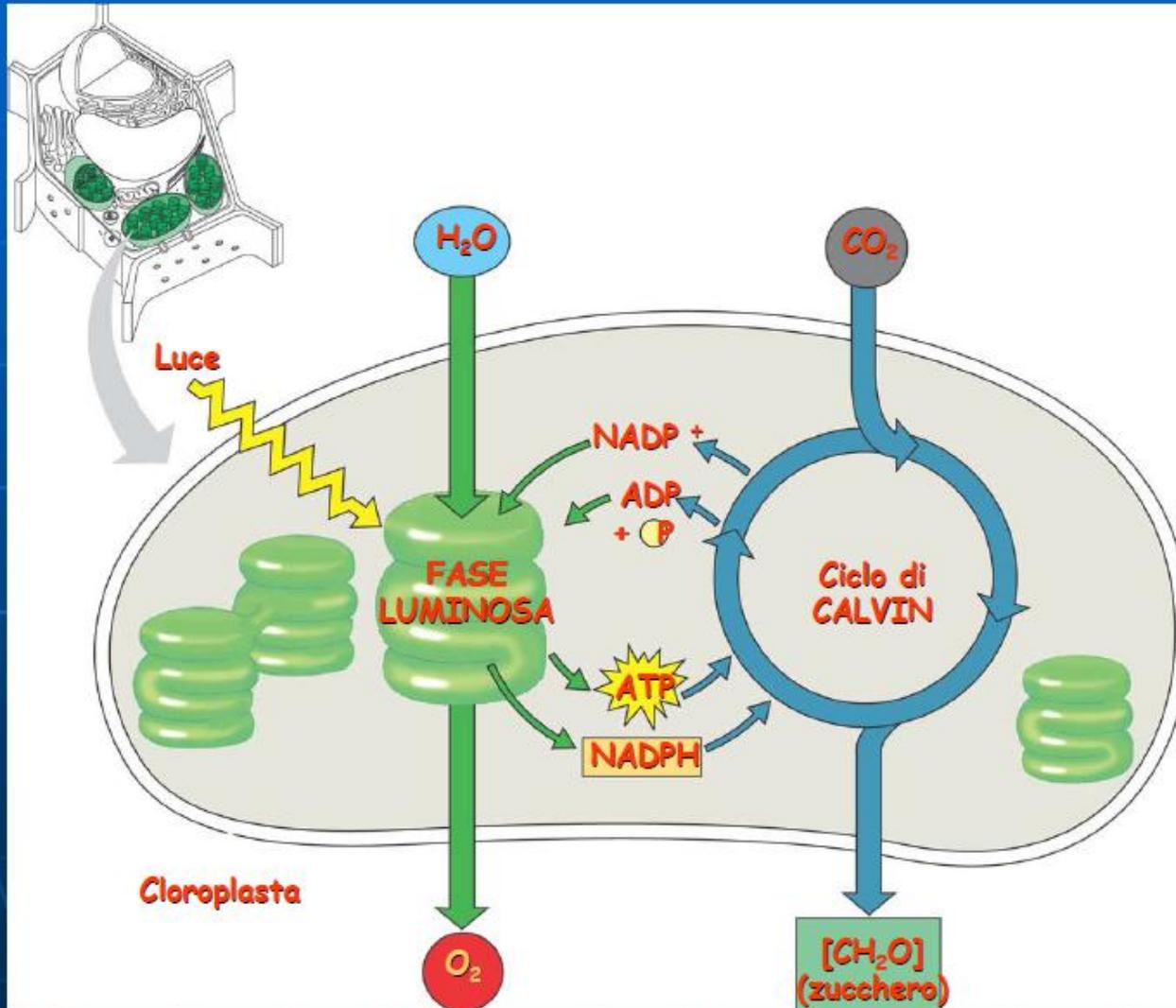
Avviene nei grana  
Scinde l' $H_2O$   
Rilascia  $O_2$   
Produce ATP ed NADPH

## 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 teoria QUANTO-MECCANICA afferma che la luce possiede due aspetti  
uno corpuscolare ed uno ondulatorio**

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

**•Ogni fotone possiede una certa quantità di energia = quanto**

**teoria quantistica:**

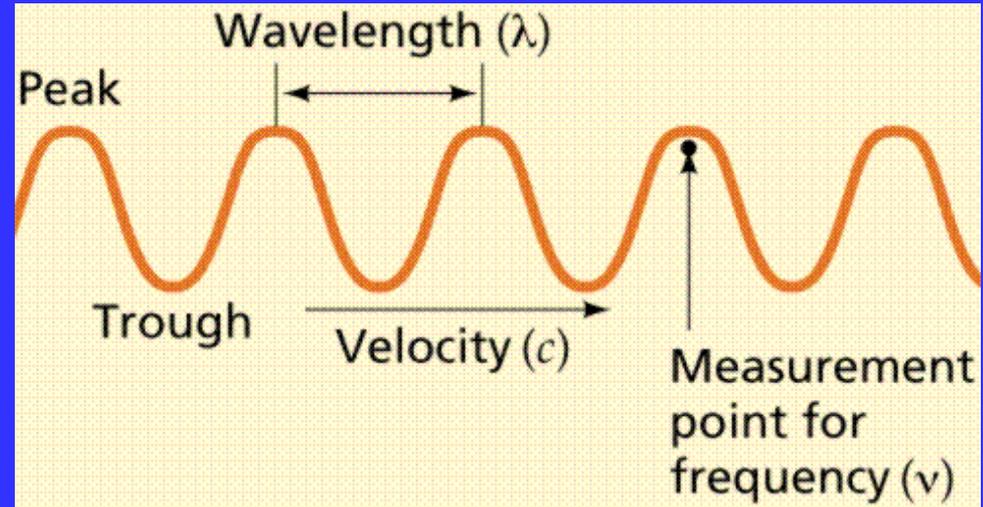
***Il contenuto energetico della luce non è continuo  
ma è liberato in pacchetti energetici = quanti***

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

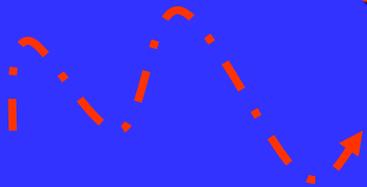
- $\lambda$  = lunghezza d'onda = distanza fra 2 picchi successivi
- $\nu$  = frequenza = numero di picchi in un determinato intervallo di tempo



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

è inversamente proporzionale alla  $\lambda$  :

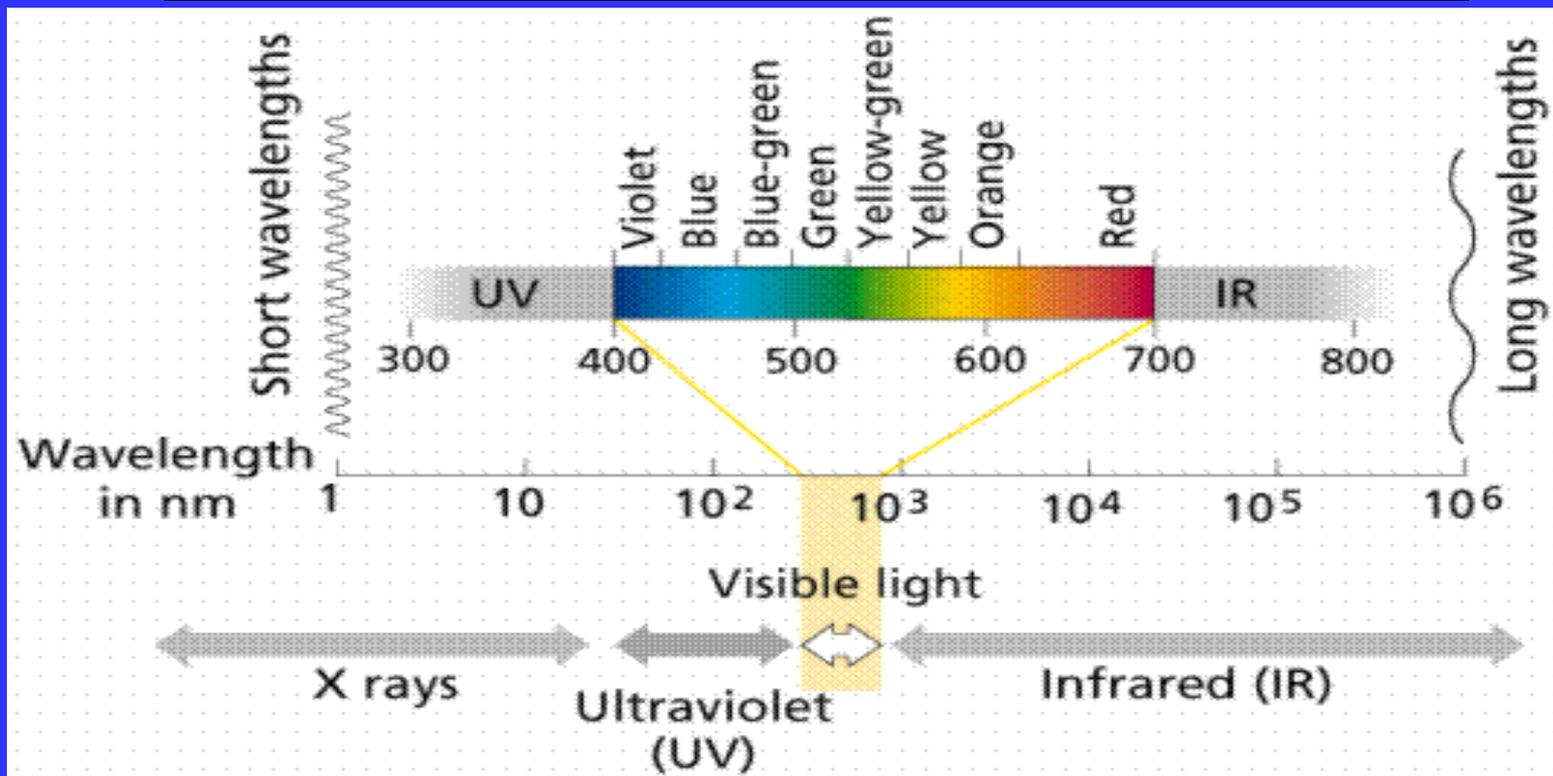
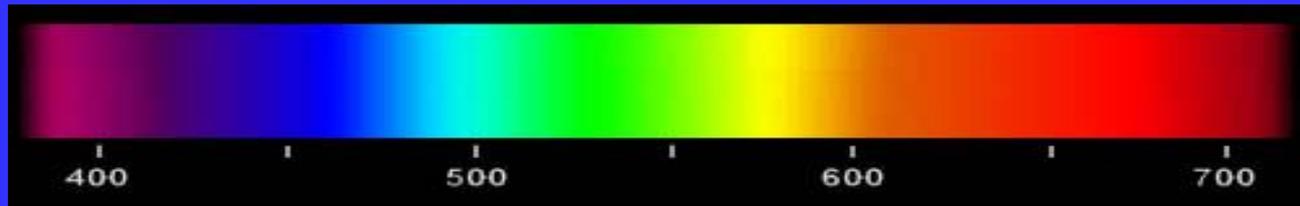
L'energia va diminuendo all'aumentare  
della lunghezza d'onda



Ogni composto ha un suo **spettro di assorbimento** = *capacità di assorbire luce ad una determinata  $\lambda$  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

Nell'intervallo compreso tra le zone del rosso e del viola ricadono le radiazioni utilizzate dalle piante per la fotosintesi.



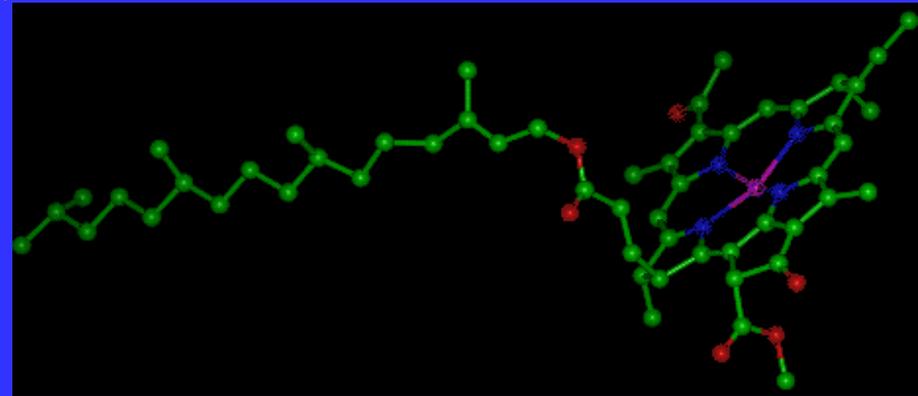
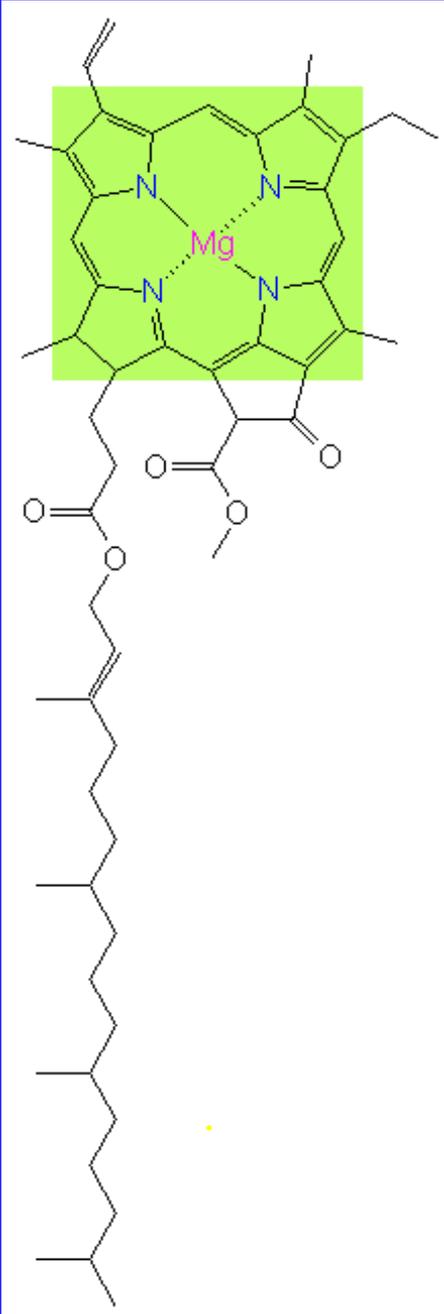
•  
•Le radiazioni a lunghezza d'onda oltre quelle del rosso (oltre 750 nm) hanno scarsa energia, quelle a lunghezza d'onda minore della luce viola (sotto i 400 nm) ne hanno troppa se assorbite, degraderebbero rapidamente molte molecole biologiche.

# PIGMENTI FOTOSINTETICI

## CLOROFILLE

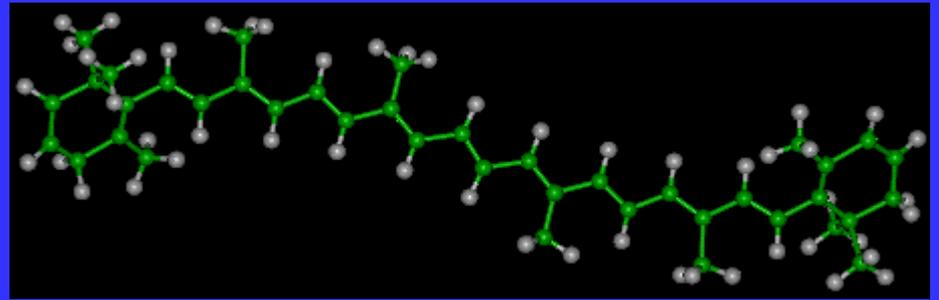
La molecola della clorofilla a è caratterizzata da un "nucleo porfirinico" formato da quattro anelli pirrolici, un atomo di magnesio (Mg) e numerosi doppi legami coniugati. La parte evidenziata in verde è responsabile dell'assorbimento di energia luminosa e quindi, della colorazione verde della clorofilla stessa.

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



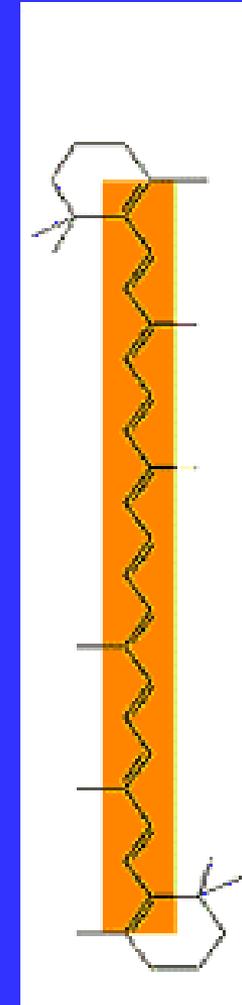


# I CAROTENOIDI

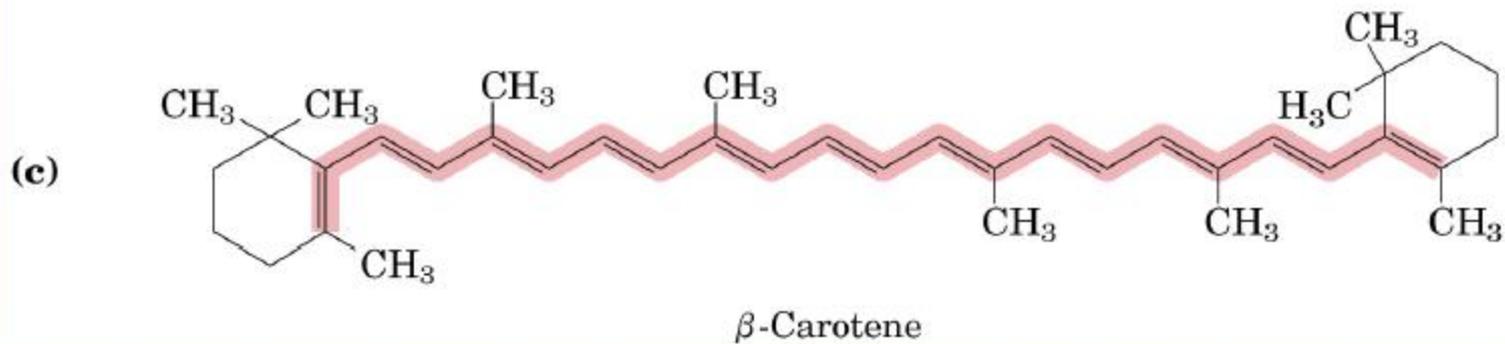


La molecola del  $\beta$ -carotene è caratterizzata da undici doppi legami coniugati.

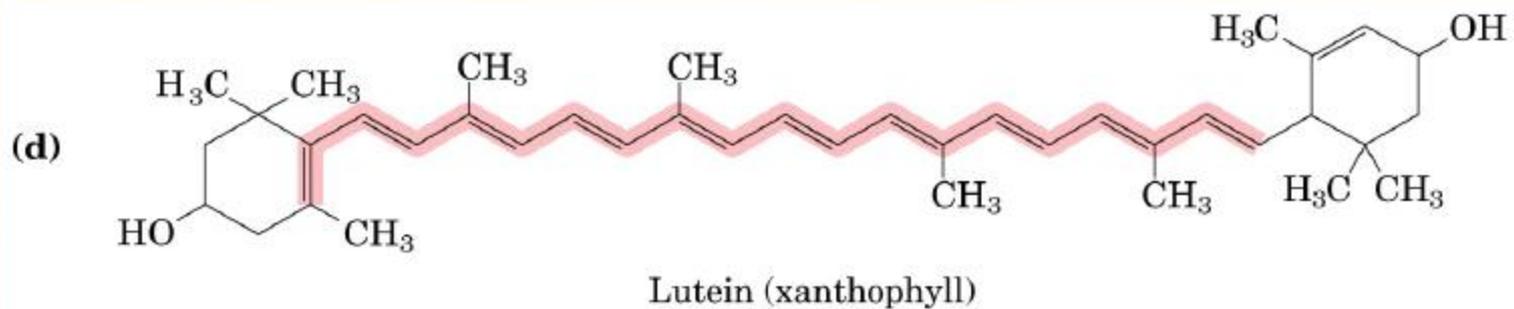
I carotenoidi sono in grado di assorbire una banda nella zona del viola-blu-azzurro, frequenze non assorbite dalla clorofilla. Il loro ancoraggio, nella membrana dei tilacoidi, è simile a quello del fitolo.



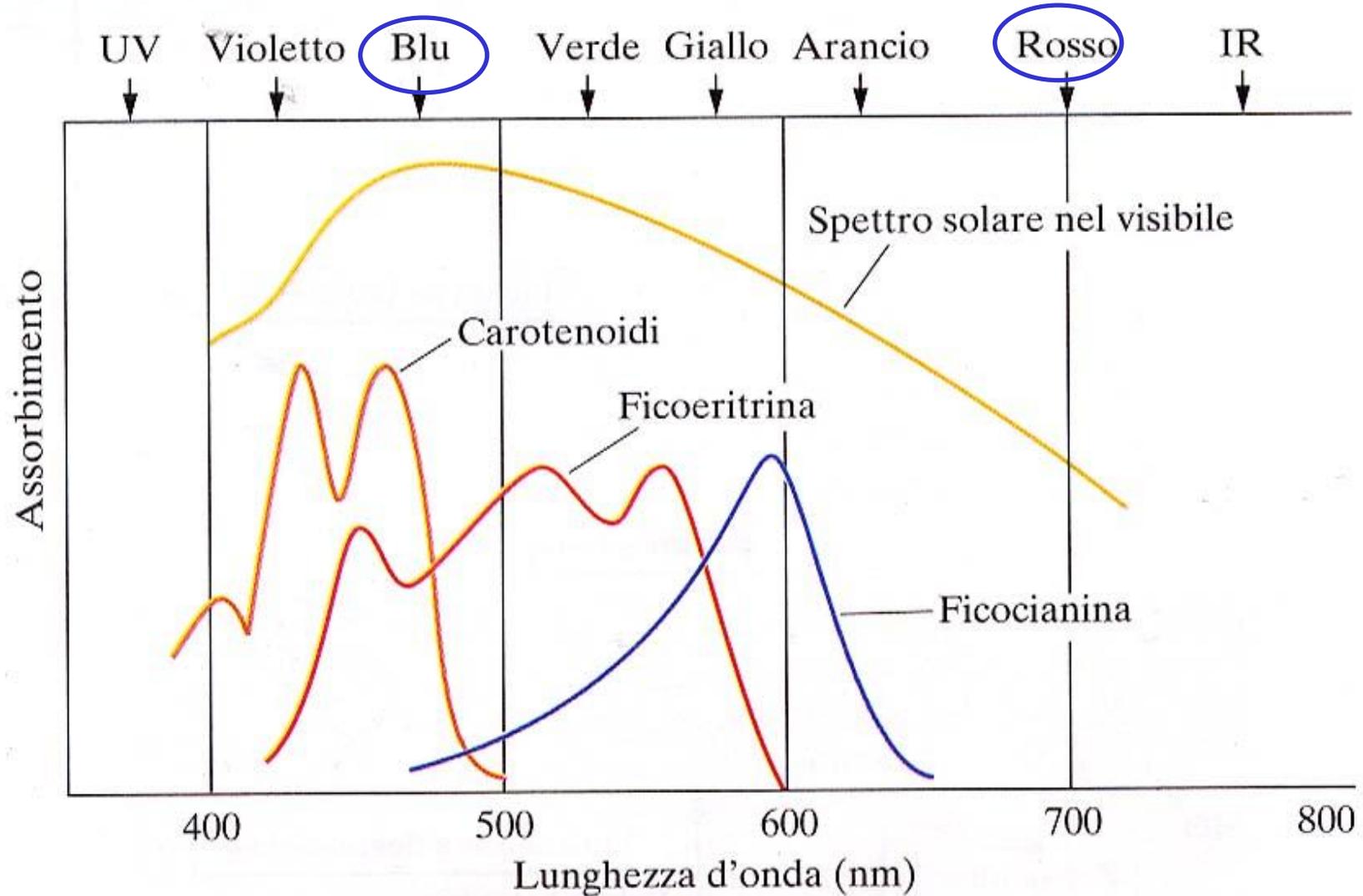
## $\beta$ -carotene



## Luteina

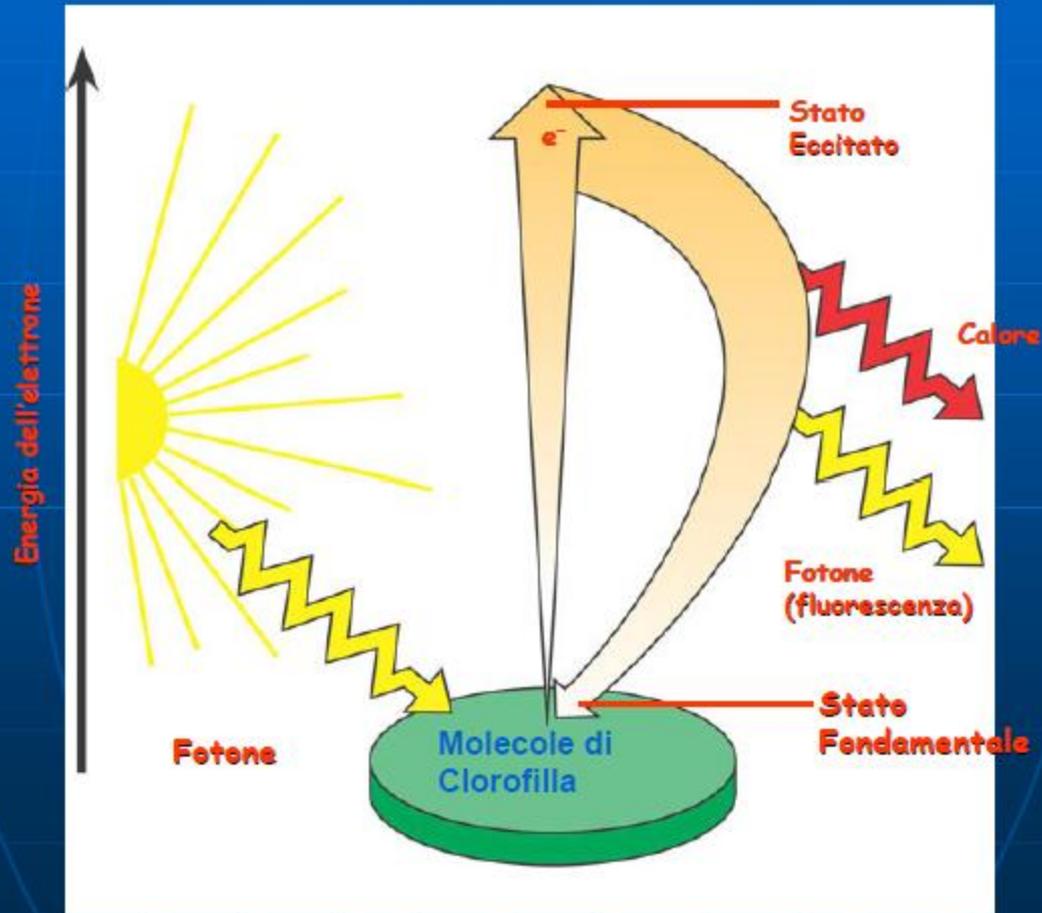


**(B)** Altri pigmenti fotosintetici



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"**).

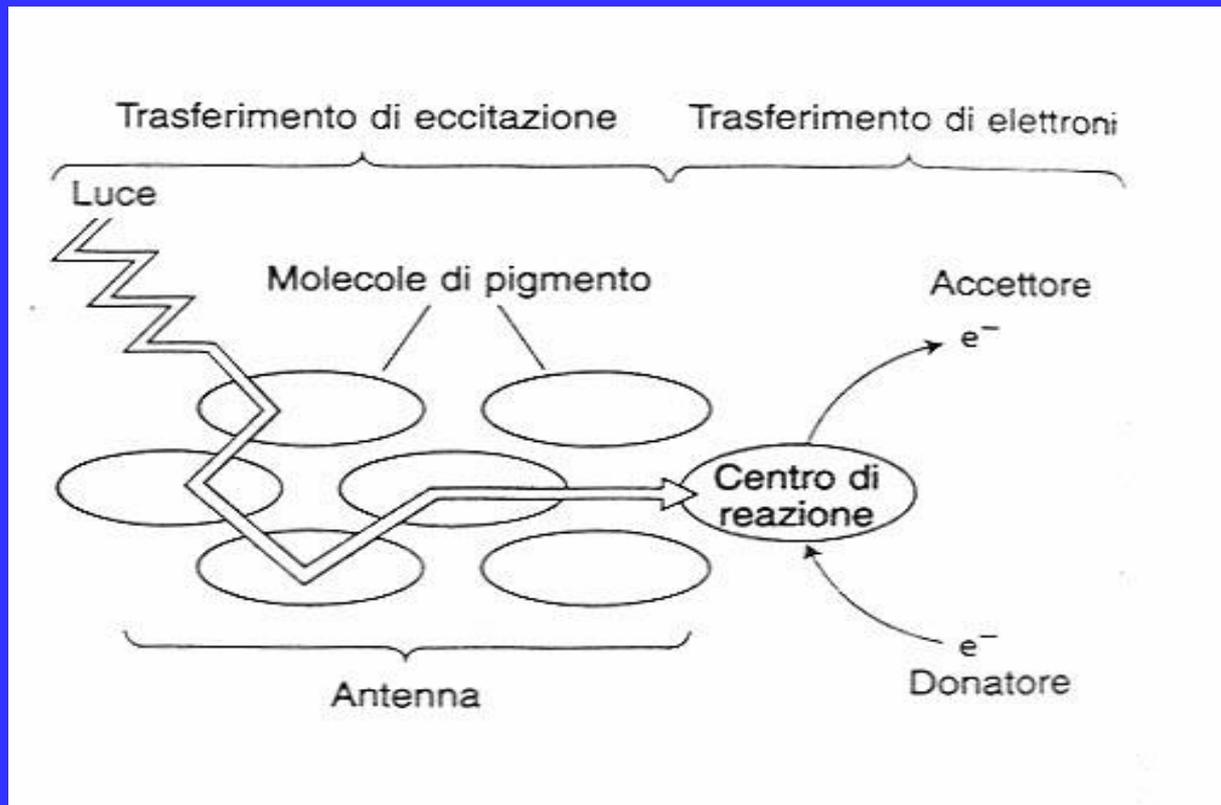
→ La luce blu eccita la Chl a uno stato energetico superiore rispetto alla luce rossa

*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**

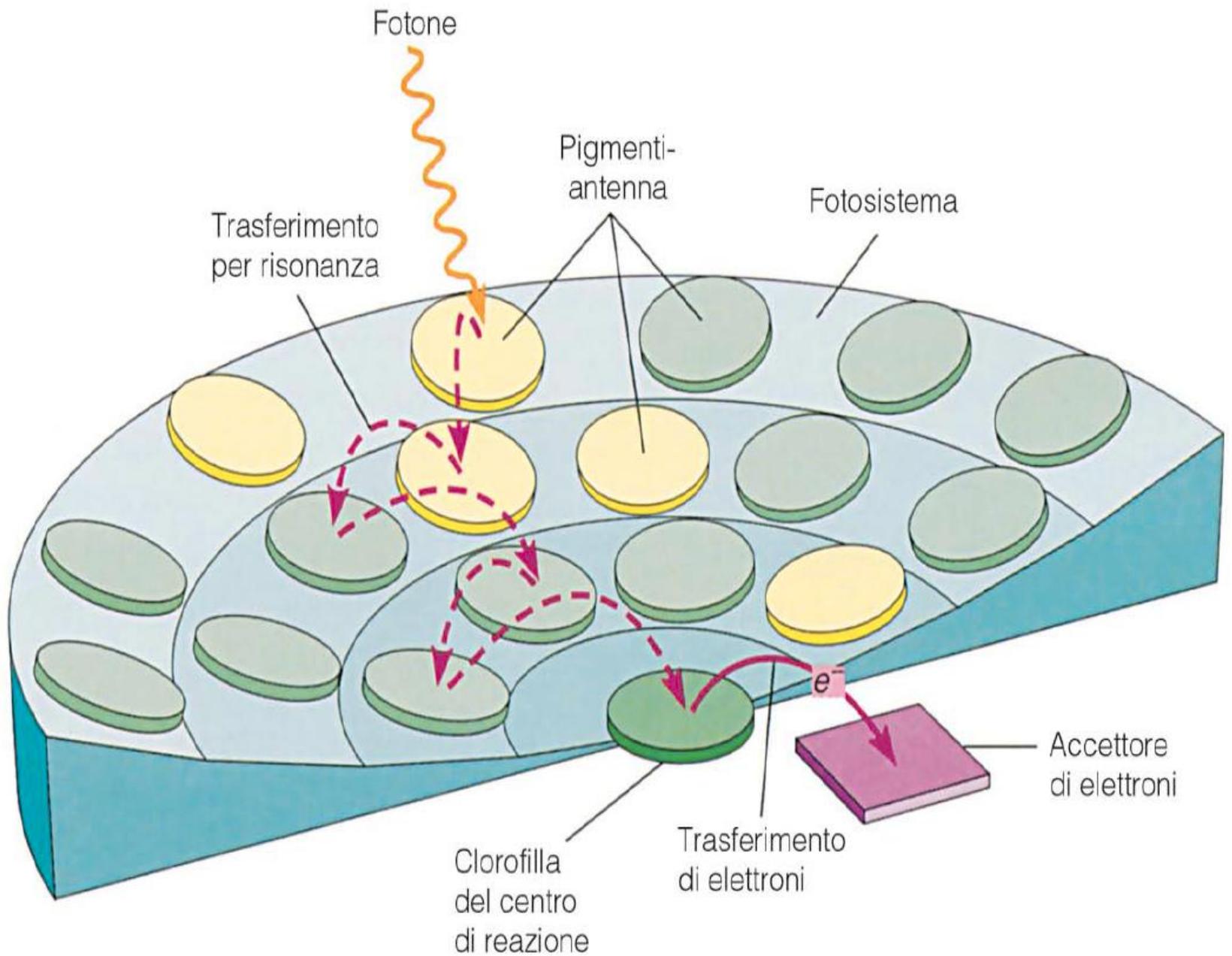


**Nell'antenna** il trasferimento dell'energia è un processo fisico:

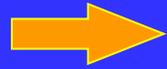
- Non ci sono cambiamenti chimici
- Trasferimento di eccitoni, quanti di energia di eccitazione

**Nel centro di reazione:**

L'energia di eccitazione  $\longrightarrow$  perdita di 1 e<sup>-</sup> ad alta energia



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

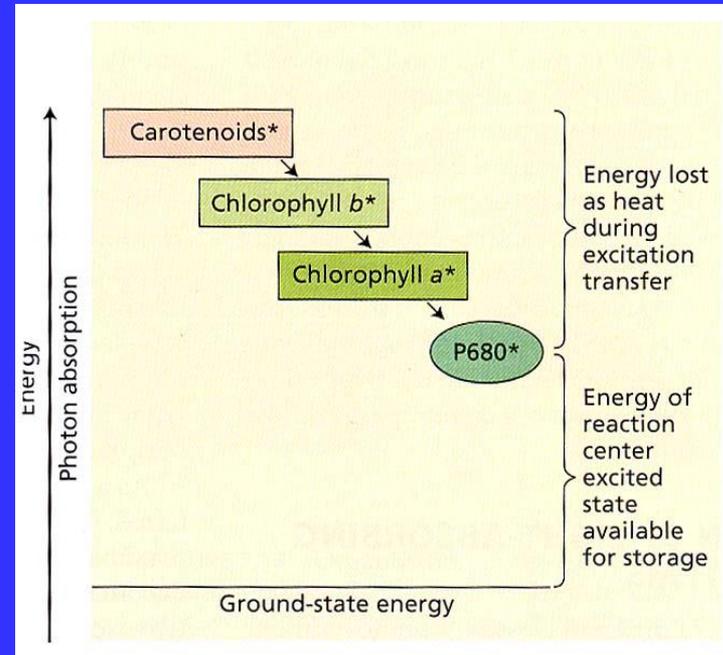
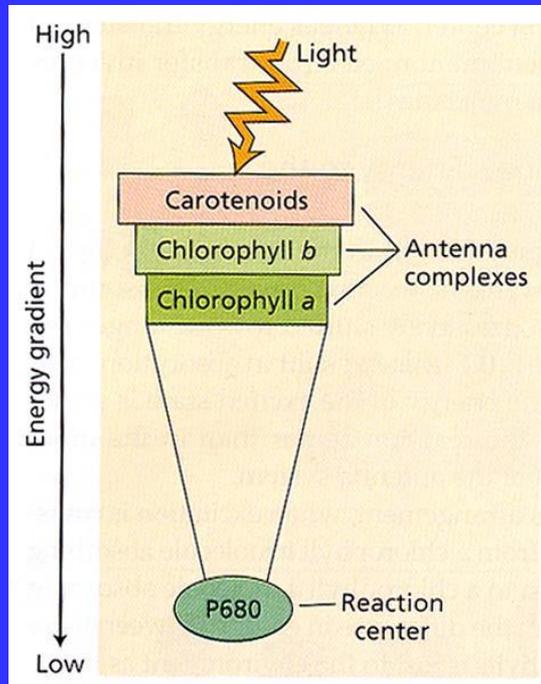


gradiente di energia assicura il trasferimento di eccitazione fino al Centro di reazione

*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**

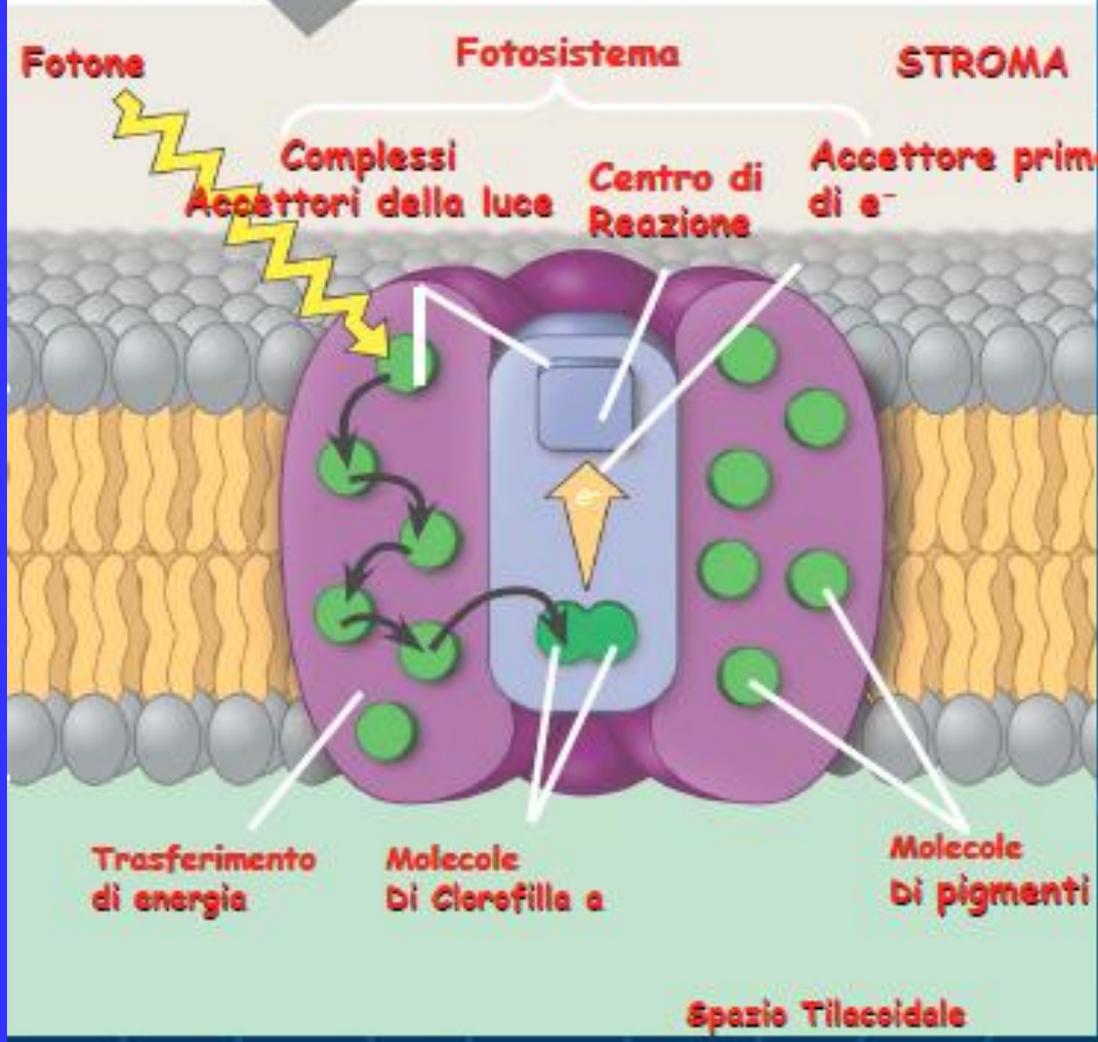
- fisicamente e chimicamente distinti: ognuno con i propri pigmenti e centri di reazione

**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



*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**:*

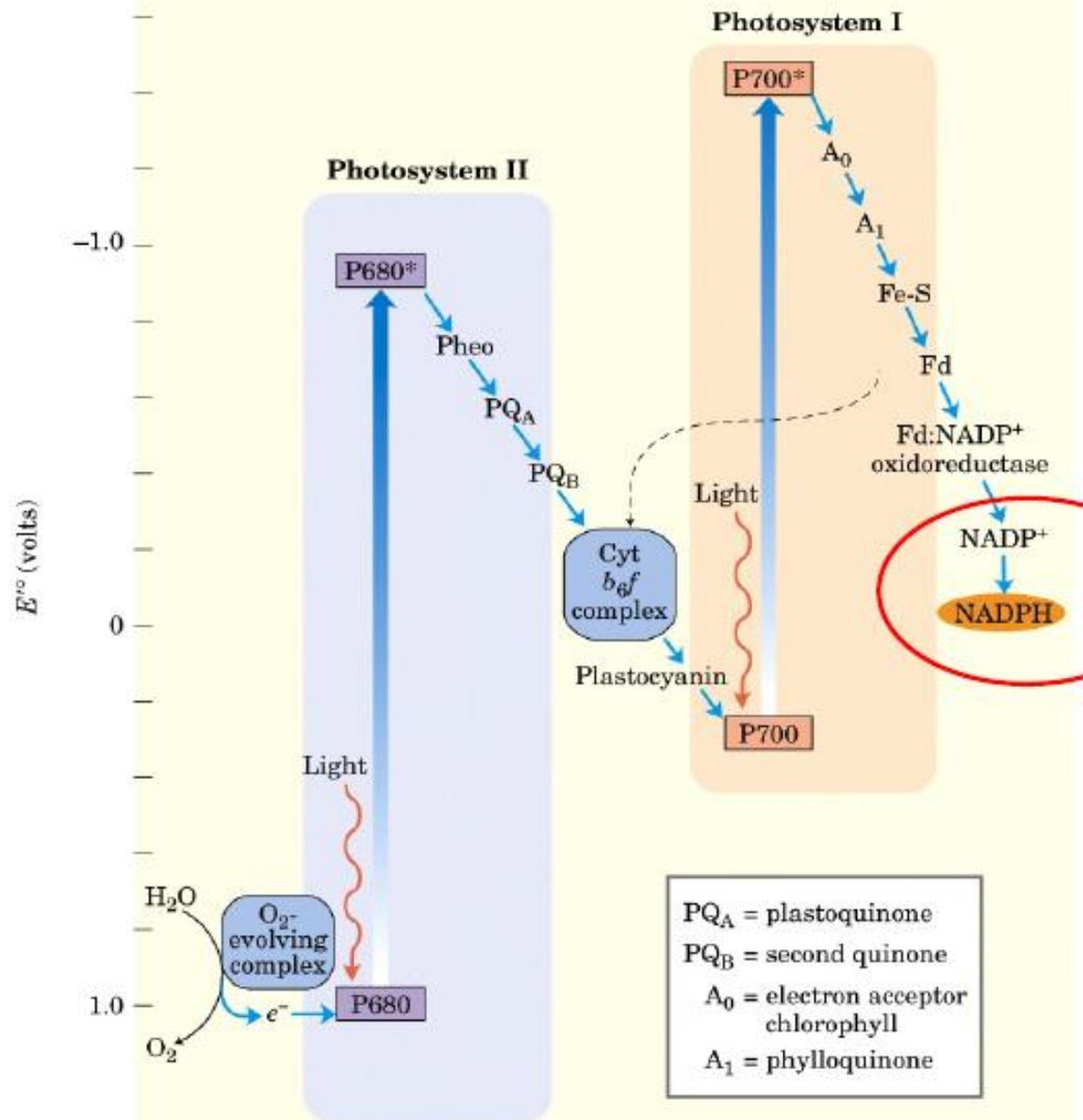
*ogni molecola si comporta da accettore e donatore di elettroni riducendosi e acquistando energia e poi ossidandosi di nuovo per tornare alla sua energia di partenza*

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**
2. il secondo è alimentato dal fotosistema I e riguarda il destino finale degli elettroni e la **produzione di NADPH**

# SCHEMA Z



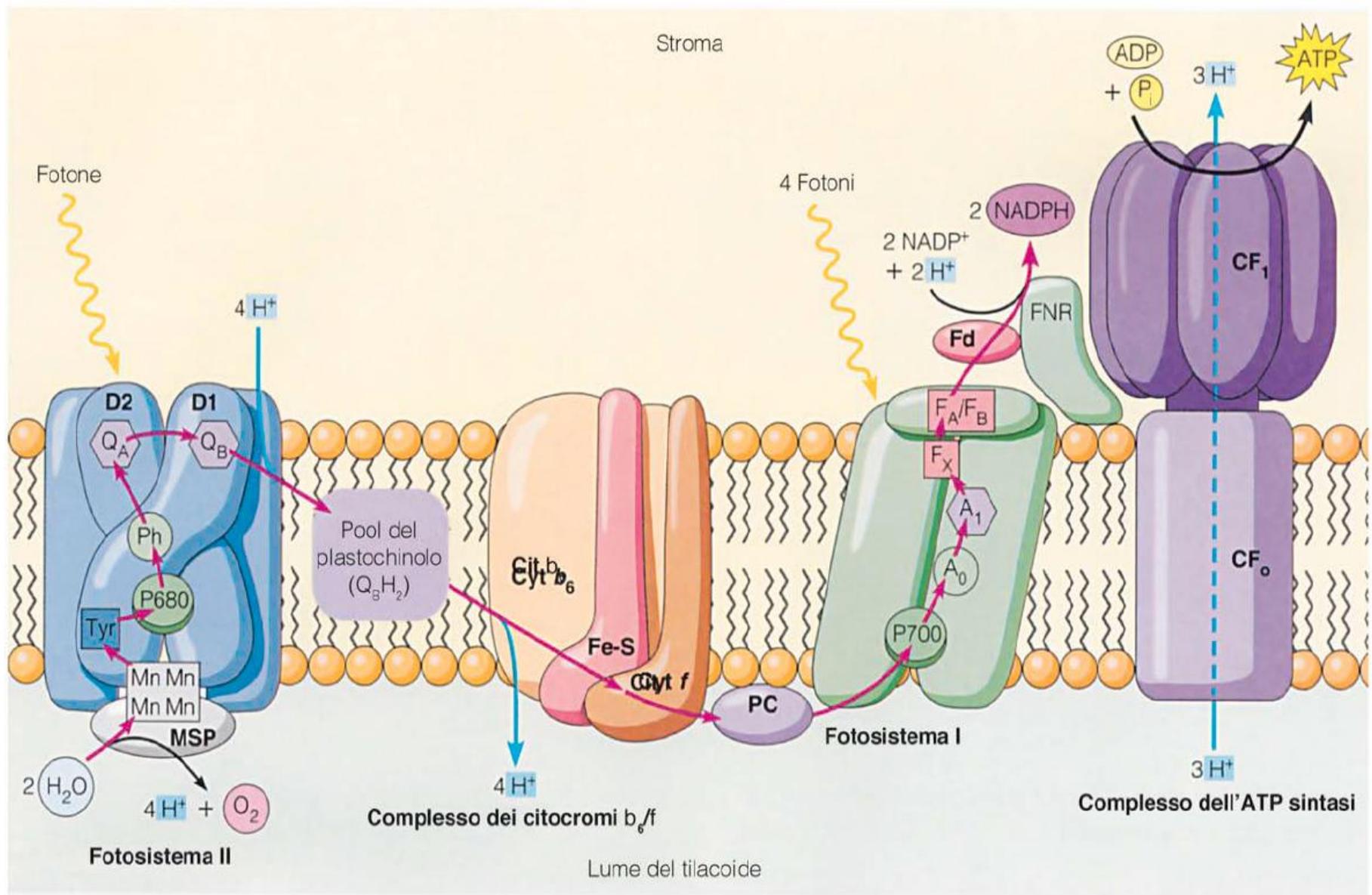
L'evento fotochimico  $I^{ario}$  è  
*trasferimento di 1 e- da Chl\* del centro di reazione*  
—————→ *a una molecola accettrice*

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

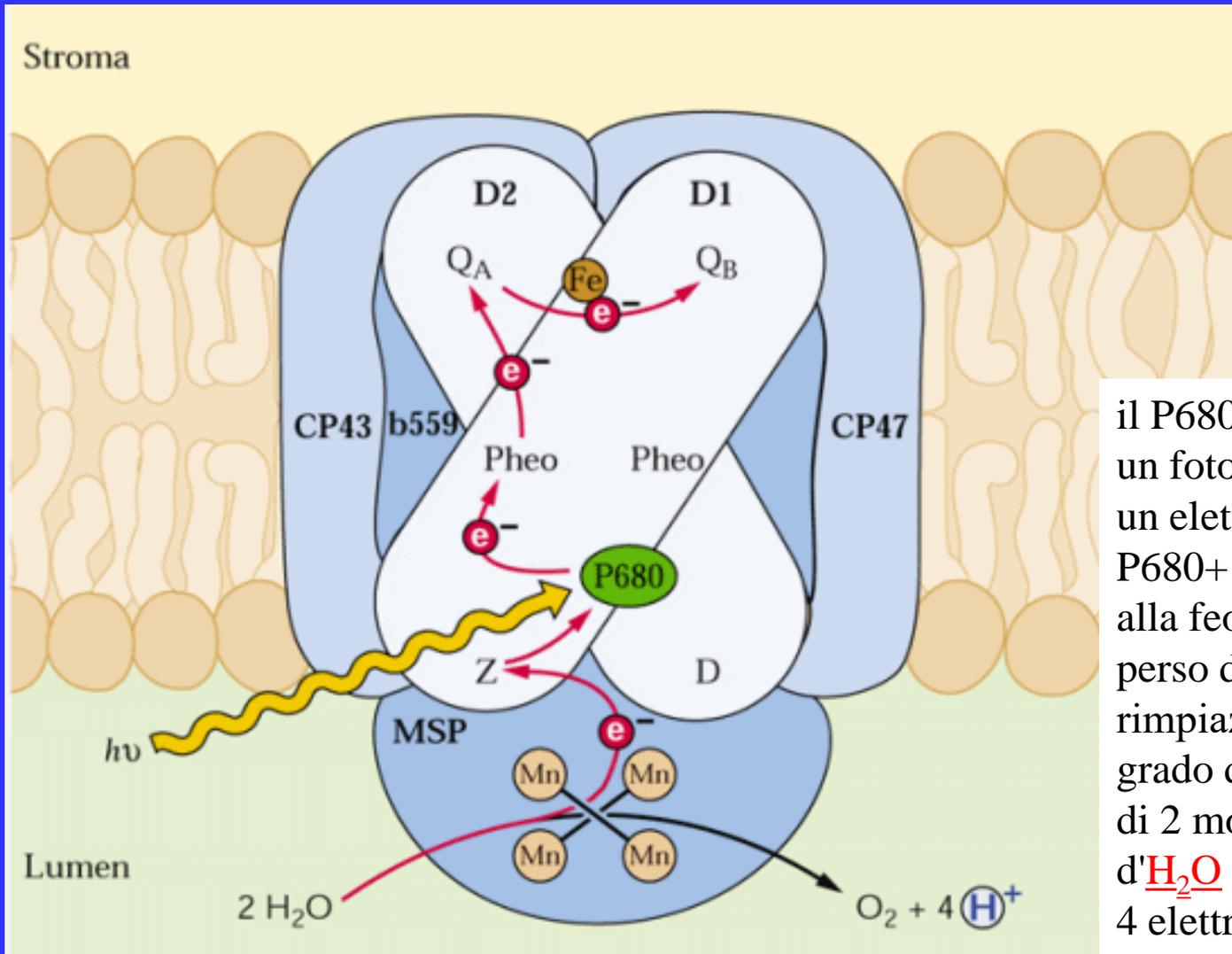
- Il donatore iniziale è l' $H_2O$
- L'accettore finale è il NADP

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

**PSII, Citb6f, PSI e ATP sintetasi.**



## 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

il P680 del PSII eccitato da un fotone, perde un elettrone diventando  $P680^+$  e lo cede alla feofitina. L'elettrone perso dal P680 viene rimpiazzato dall'OEC, in grado di operare la scissione di 2 molecole d' $H_2O$  (donatore iniziale) in 4 elettroni, che passano uno alla volta al  $P680^+$

L'ossidazione dell'acqua coinvolge una complessa serie di reazioni operate dal **complesso che evolve l'ossigeno**

(**OEC = Oxygen Evolving Complex**), associato al PSII



è un **meccanismo ciclico** che porta 1 elettrone alla volta al P680 + tramite :

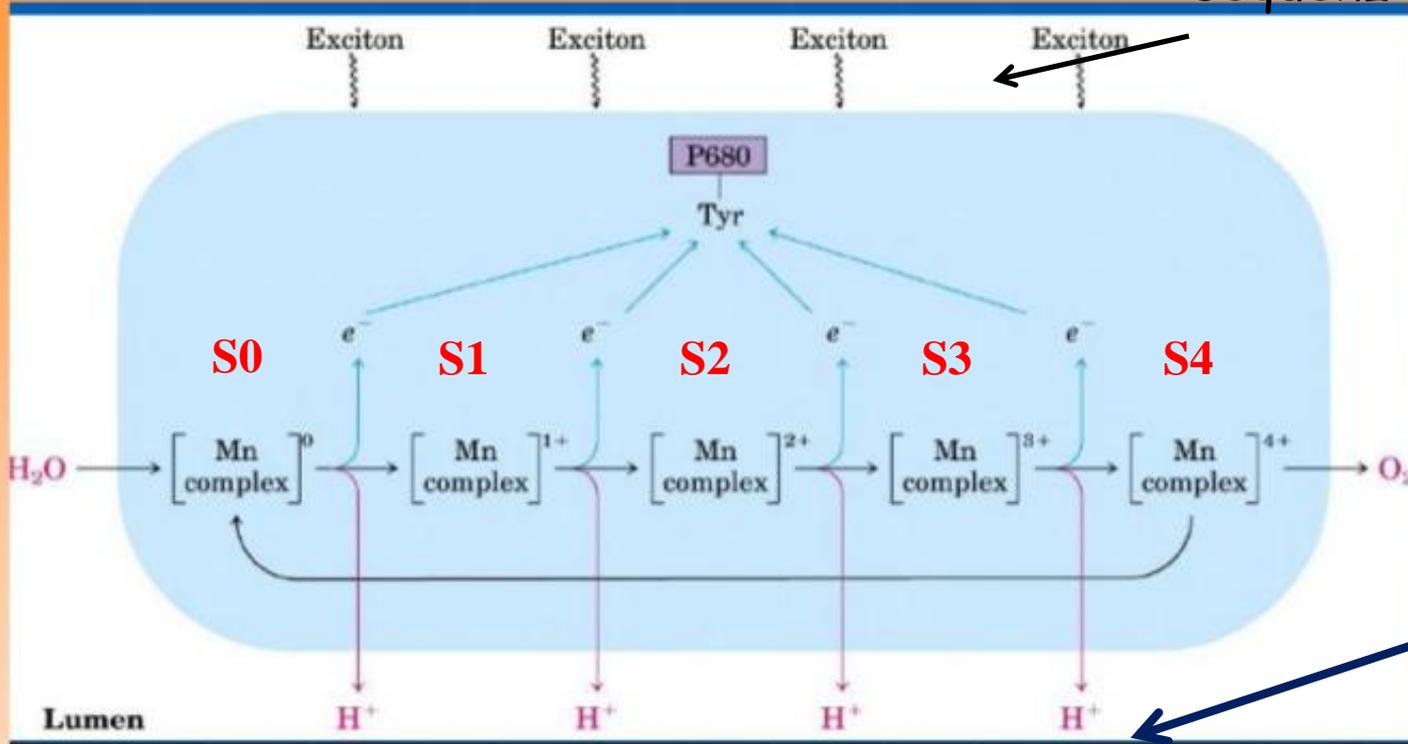
. un residuo di tirosina appartenente alla subunità D1 del PSII, chiamata **Tyr<sub>Z</sub>**, che perde un elettrone ed un protone generando il radicale libero elettricamente neutro **•Tyr**.

. il **•Tyr** recupera l'elettrone perso ossidando uno dei quattro Mn del *complesso Mn*. In questo modo il complesso diventa, elettrone dopo elettrone, sempre più ossidato passando progressivamente dallo stato S<sub>0</sub> allo stato S<sub>4</sub>.



# Il complesso evolvente ossigeno

Impulsi luminosi sequenziali



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

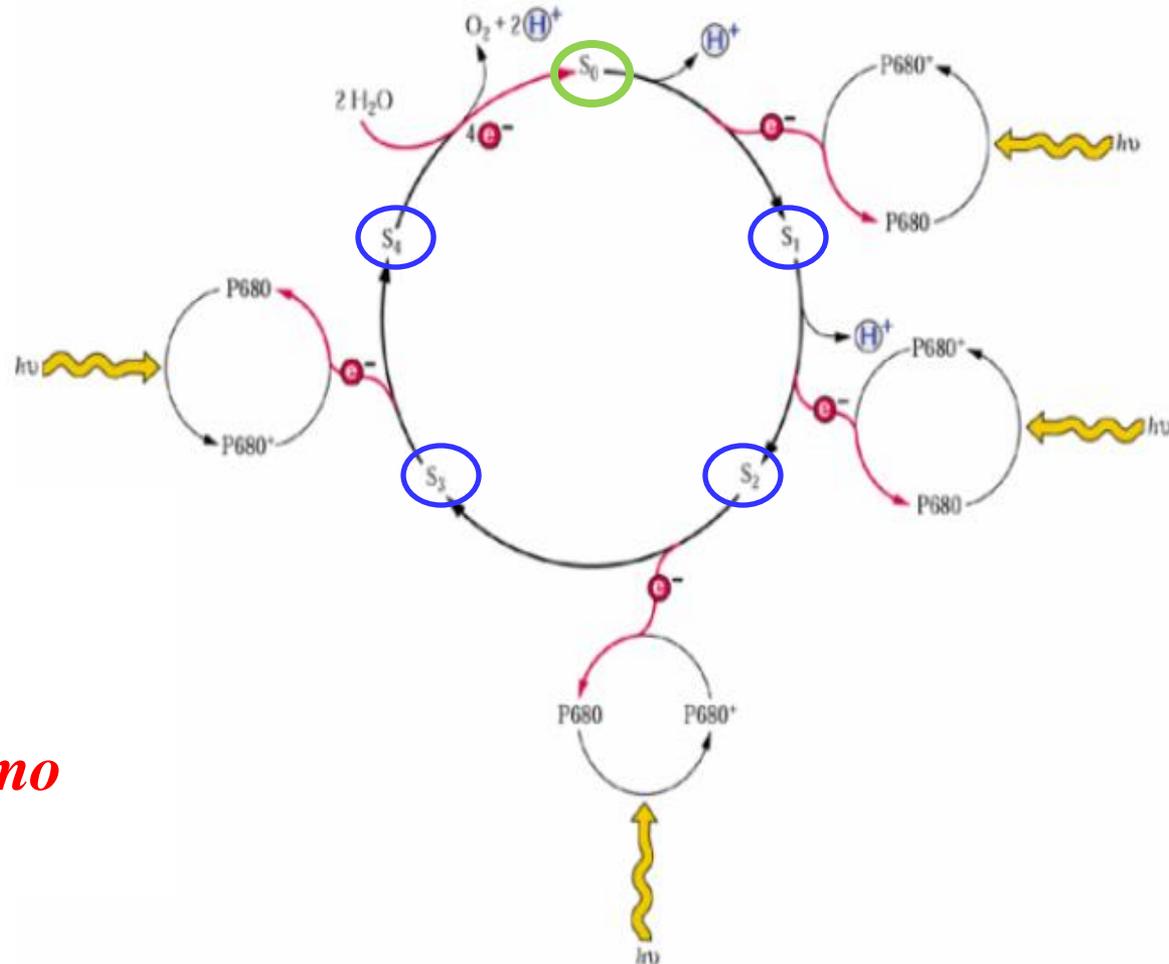
5 steps per la completa ossidazione di 2 mol. di  $H_2O$  e il trasferimento di 4 elettroni al  $P680^+$

## Meccanismo dello stato S dell'OEC

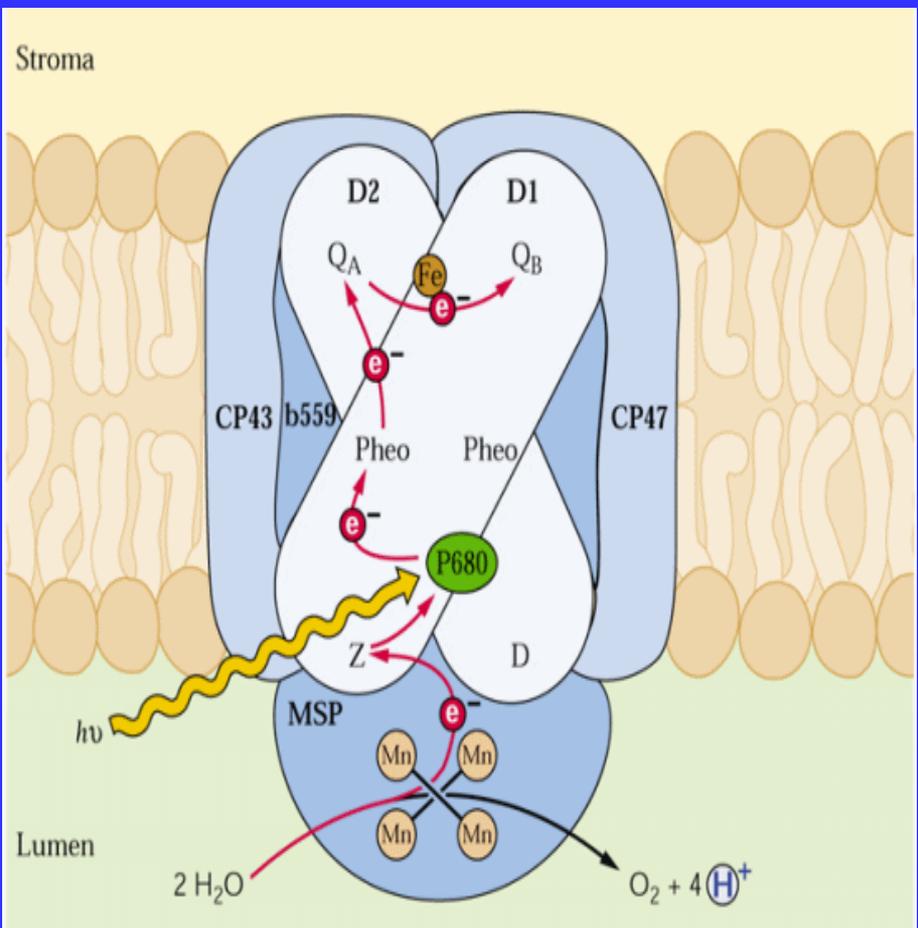
5 stati sempre più ossidati da S0 a S4

Gli impulsi luminosi fanno avanzare

il sistema fino allo stato più ossidato S4 che produce O<sub>2</sub> senza bisogno di luce e torna allo stato iniziale di ossidazione S0



*L'orologio di  
ossidazione  
dell'acqua è  
un meccanismo  
ciclico*



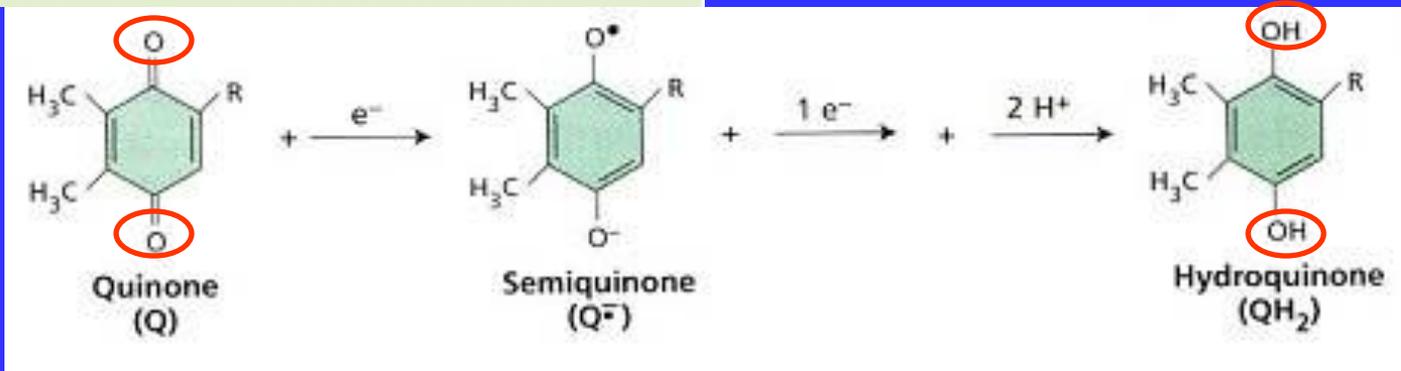
un I° elettrone è trasferito dalla feofitina a  $Q_A \rightarrow Q_A^-$  (plastosemichinone)

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  $Q_A^-$

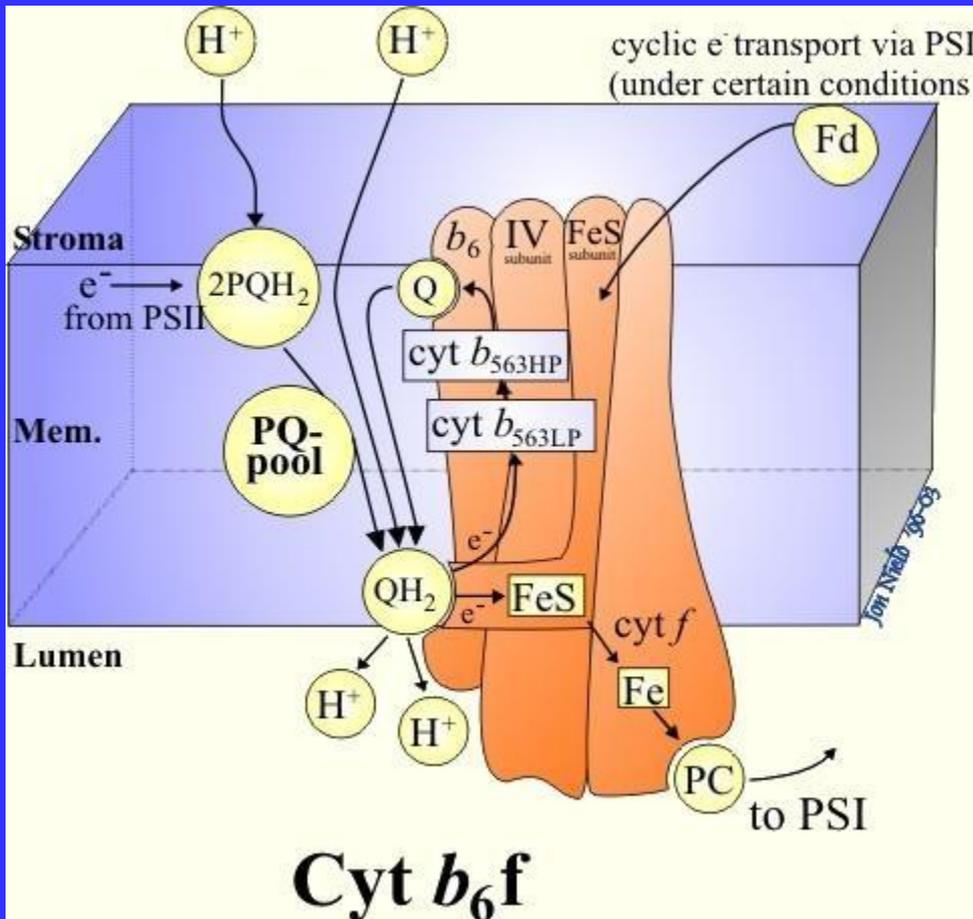
l'elettrone passa da  $Q_A^-$  a  $Q_B^- \rightarrow Q_B^{2-}$

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



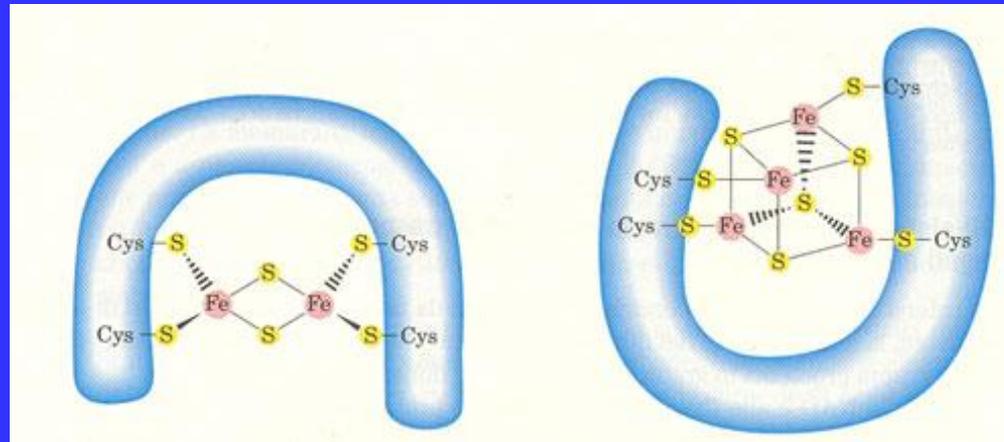
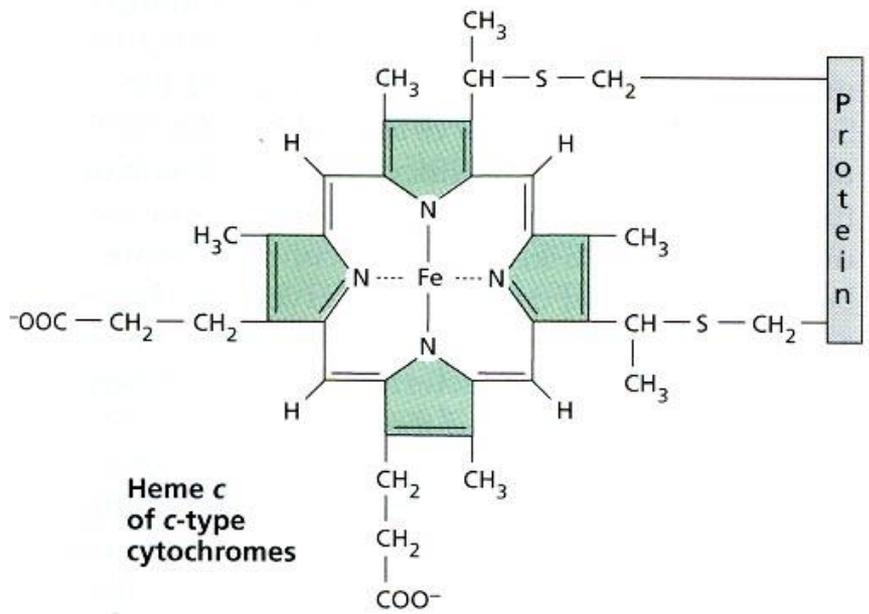
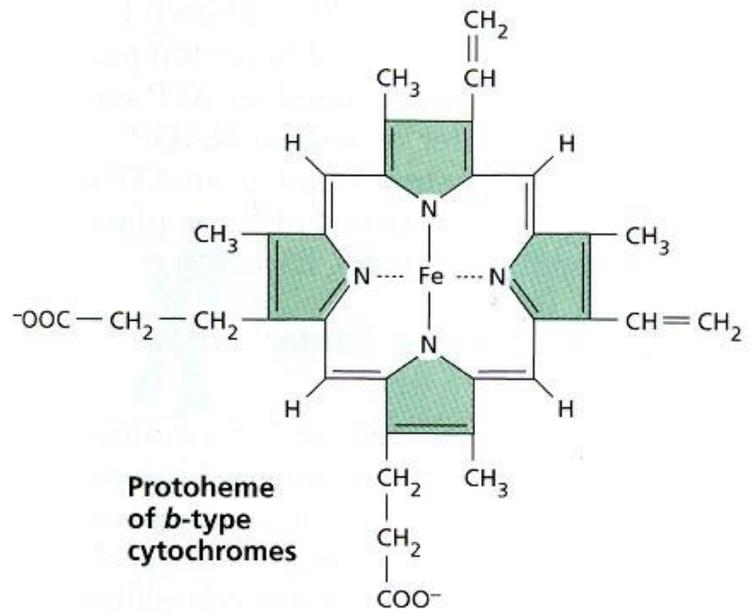
Plastochinone

# 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

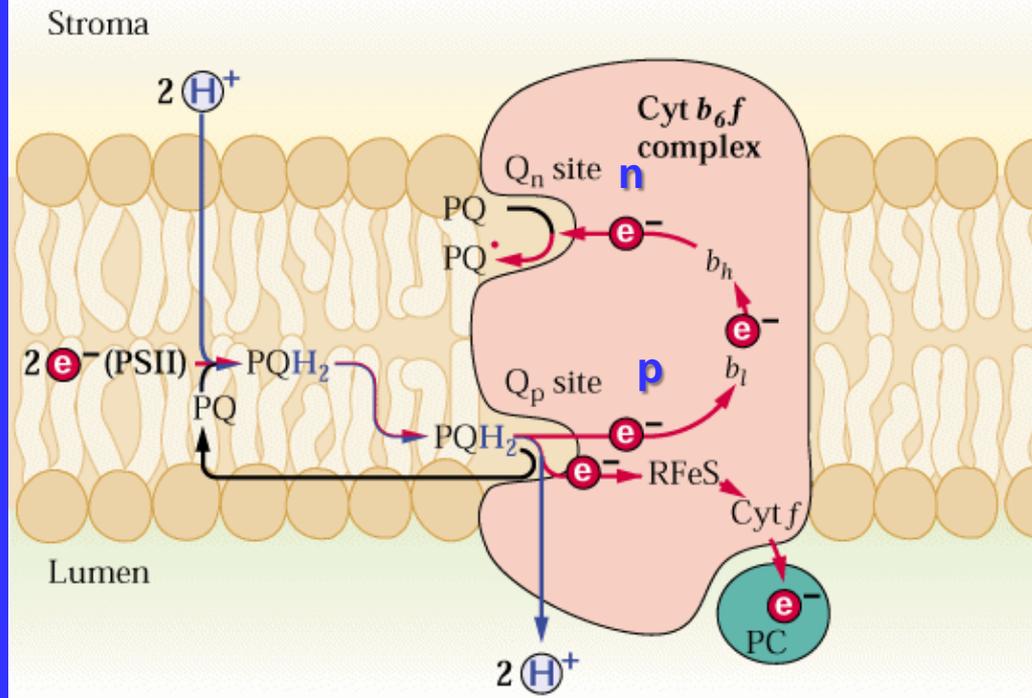
## ossidazione plastoidrochinone

un elettrone va verso il PS I

*Ogni PC trasporta 1 e- per volta.*

un elettrone innesca un processo ciclico

(A) First turnover



I° PQH<sub>2</sub>:

Sito p

1° e<sup>-</sup> : FeS<sub>R</sub> → cit f → PC → P700 (PSI)

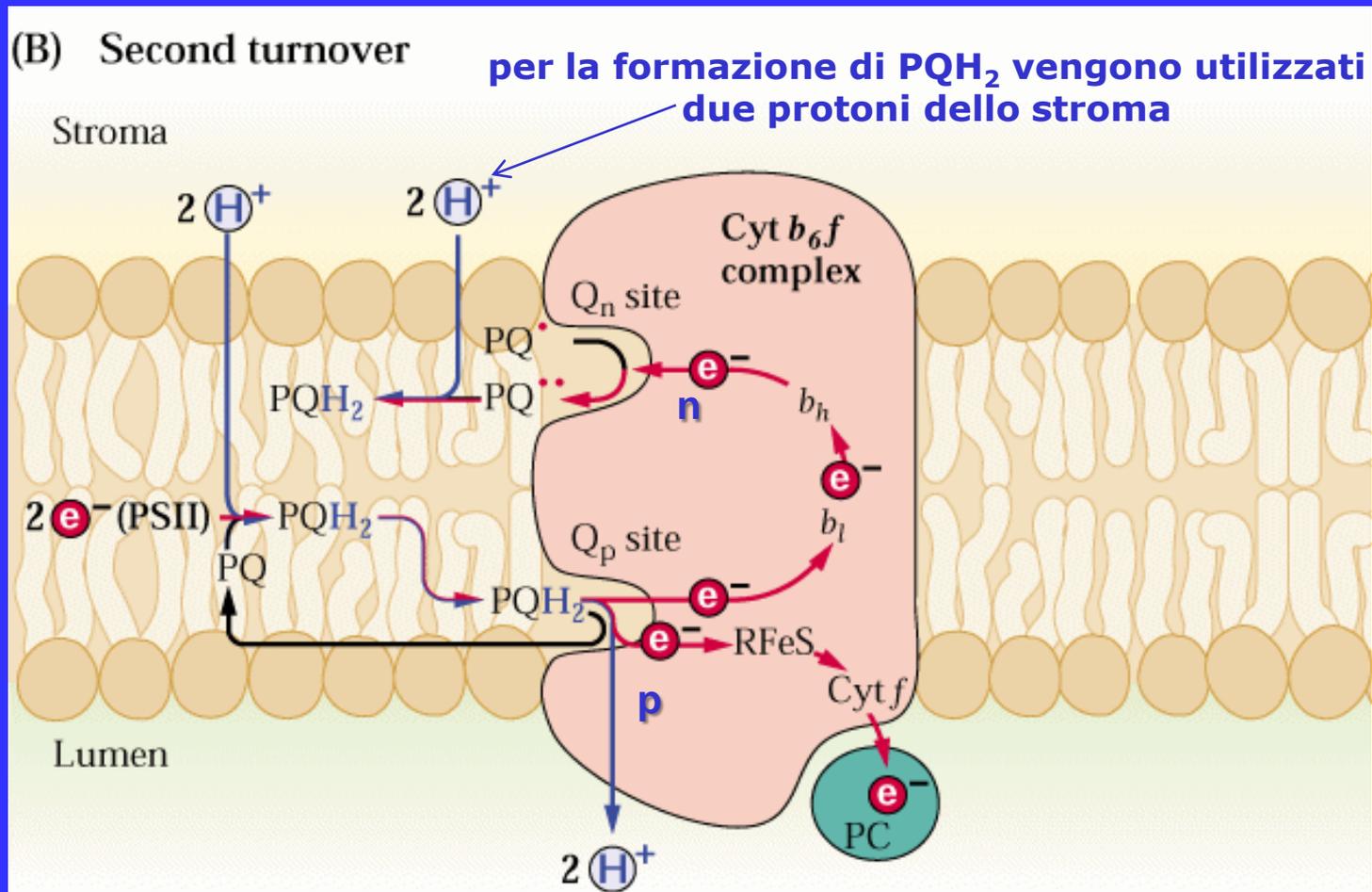
Sito n

2° e<sup>-</sup> : cit b<sub>6</sub> (1) → cit b<sub>6</sub> (2) → PQ

↓  
PQ<sup>-</sup>

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<sup>-</sup>** 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<sup>-</sup> per volta

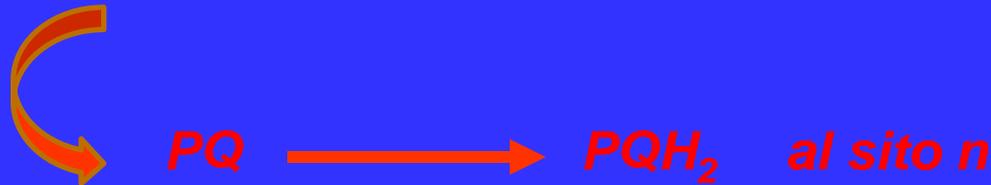
- **1 e<sup>-</sup>** va incontro ad un processo ciclico e aumenta di 2 il numero di H<sup>+</sup>  
rispetto alla semplice sequenza lineare



risultato finale: **4 protoni traslocati nel lumen del tilacoide**  
**2 elettroni trasferiti**

Il **ciclo Q** si completa con l'ossidazione della **1<sup>a</sup> molecola di PQH<sub>2</sub>**  
al sito **P** e i **2 H<sup>+</sup>** liberati nel lume

**Il complesso citocromo B6f deve girare 2 volte per ogni reazione**



### L'esistenza del ciclo Q:

- aumenta di 2 H<sup>+</sup> per ogni coppia di e<sup>-</sup> il numero di H<sup>+</sup> pompato dallo stroma nel lume, favorendo il gradiente elettrochimico



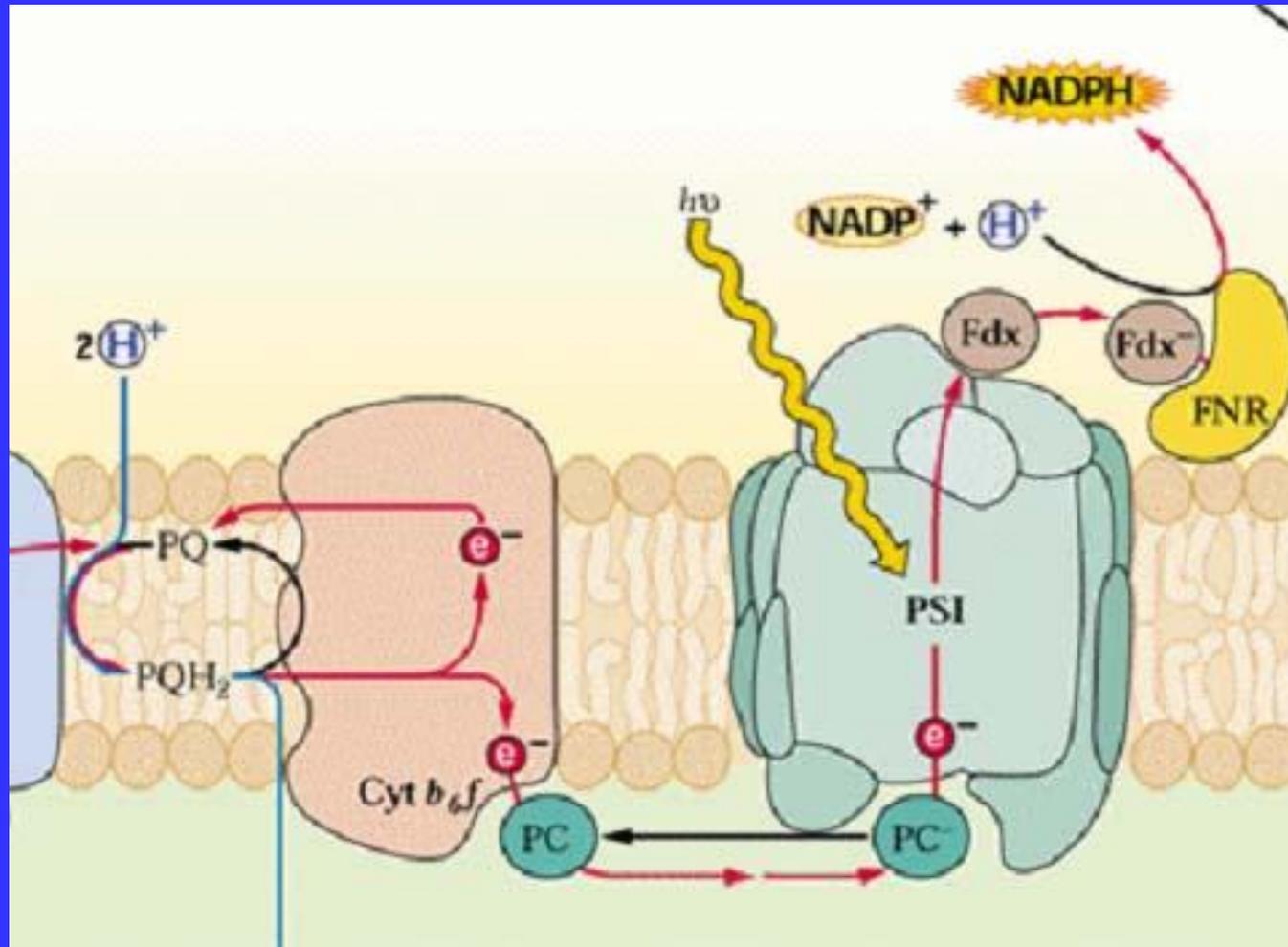
**Generazione del potenziale elettrochimico :**



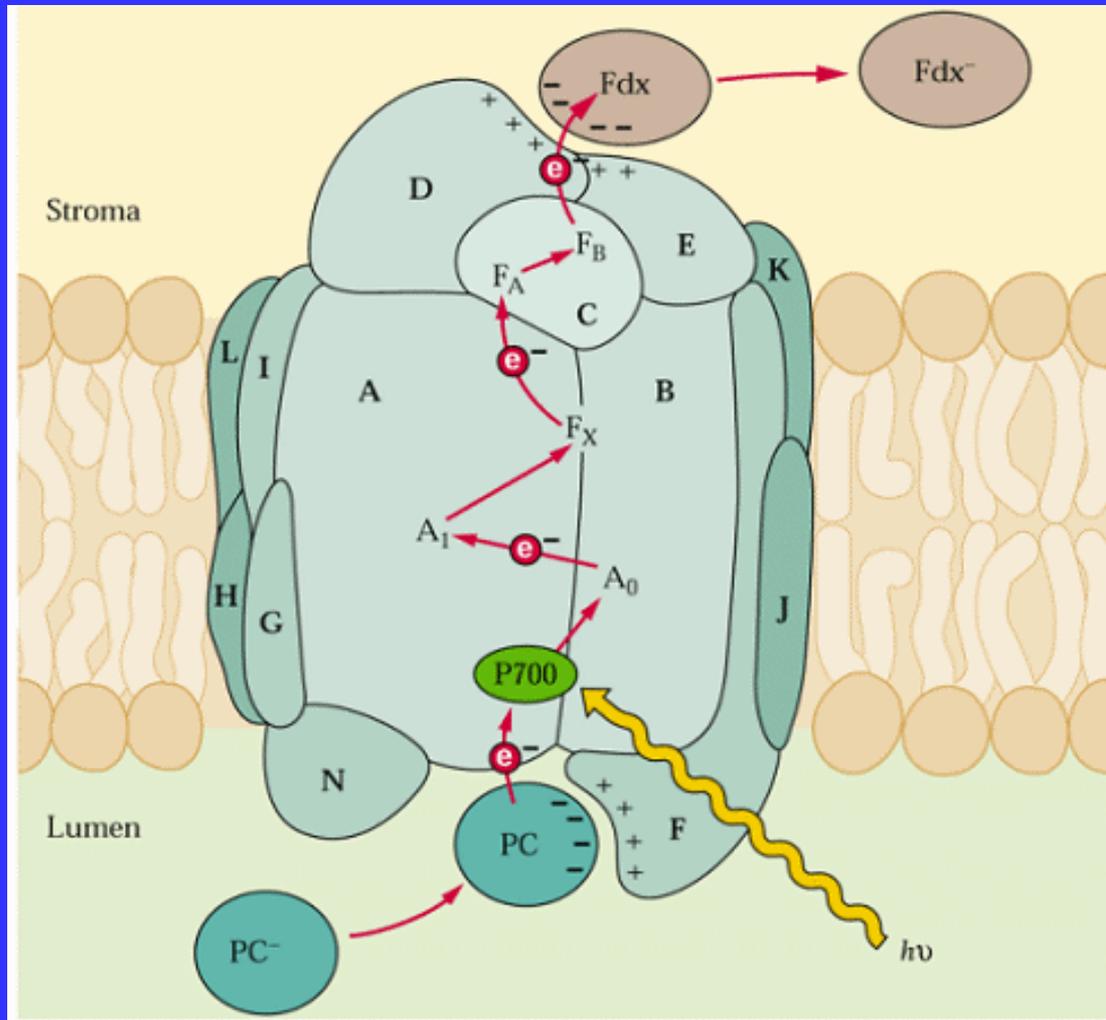
*diversa concentrazione degli H<sup>+</sup> sui 2 lati della membrana*

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

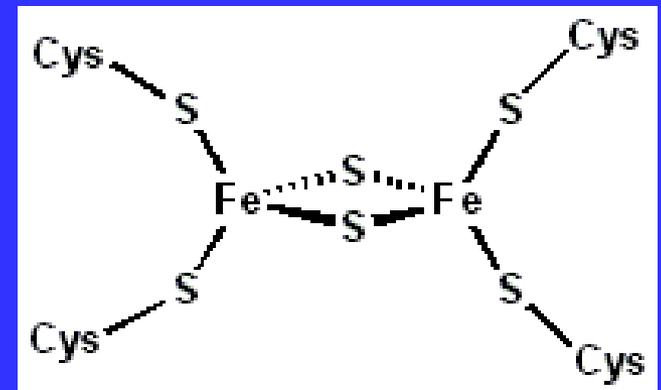
## Dalla plastocianina al fotosistema I

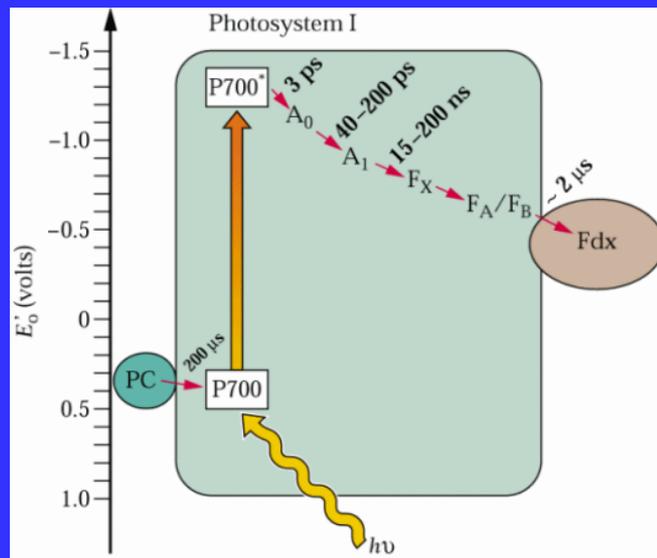


# Modello strutturale del centro di reazione del PSI



*Fdx = ferredossina  
proteina solubile  
Fe-S*

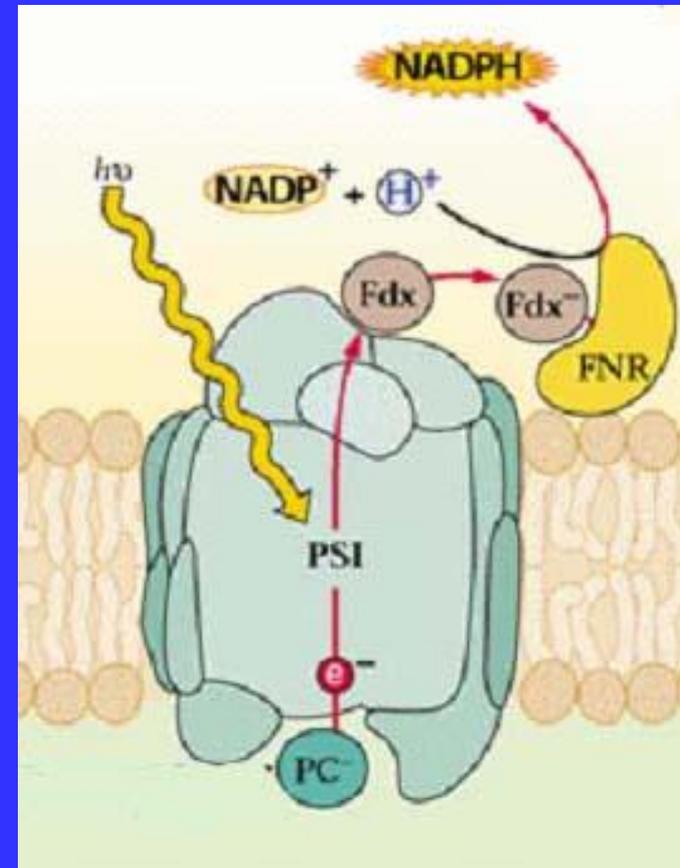




la ferredossina non trasferisce  
gli elettroni  
direttamente al **NADP<sup>+</sup>**

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

durante la riduzione del  
NADP<sup>+</sup> → NADPH  
un protone viene prelevato dallo stroma



Lungo una catena di trasportatori fino al



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

l'e<sup>-</sup> viene fornito dalla catena di trasportatori da **PSII** a **PSI**



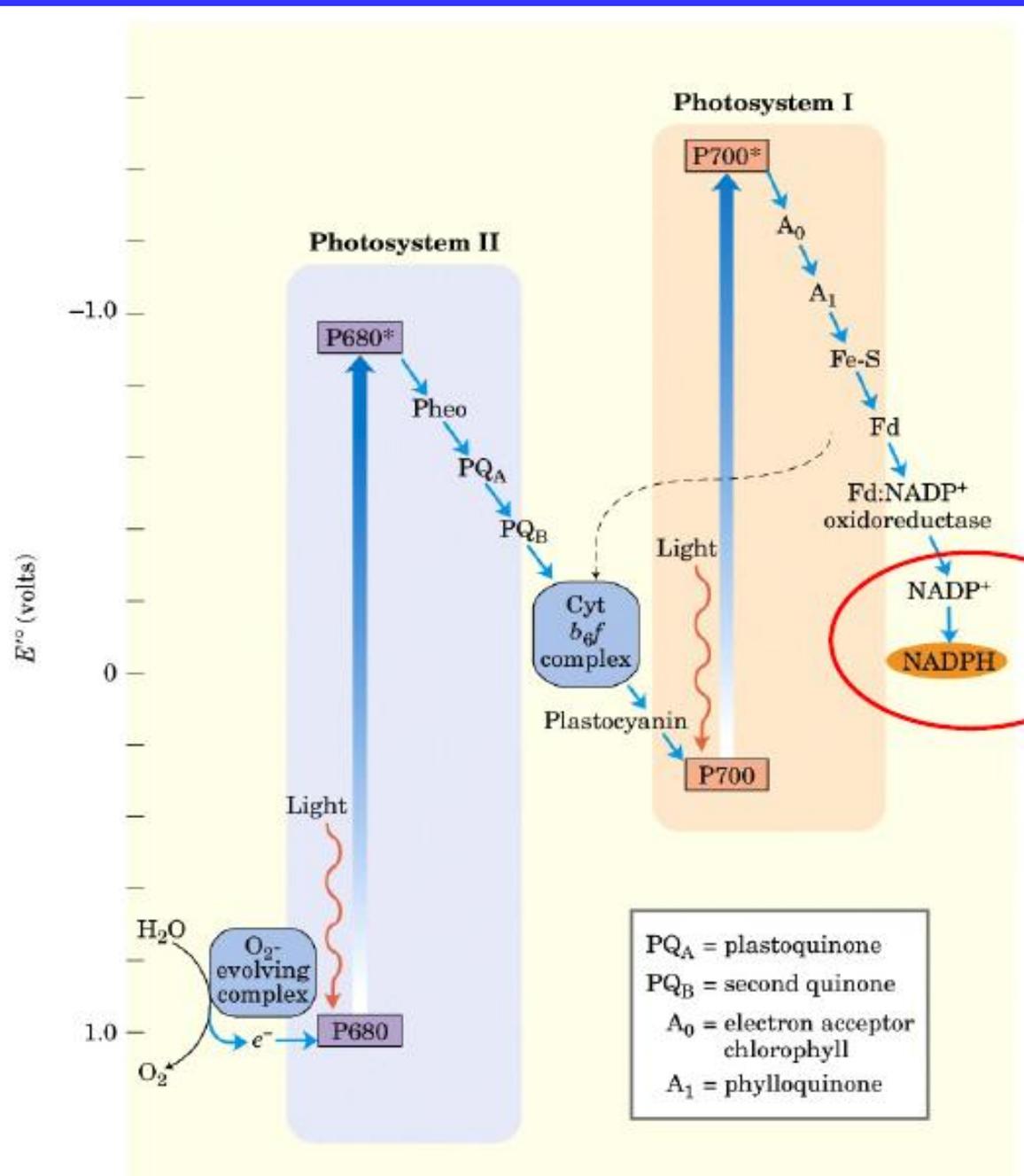
- 2 quanti di luce vengono assorbiti per il passaggio di 1 e<sup>-</sup>:

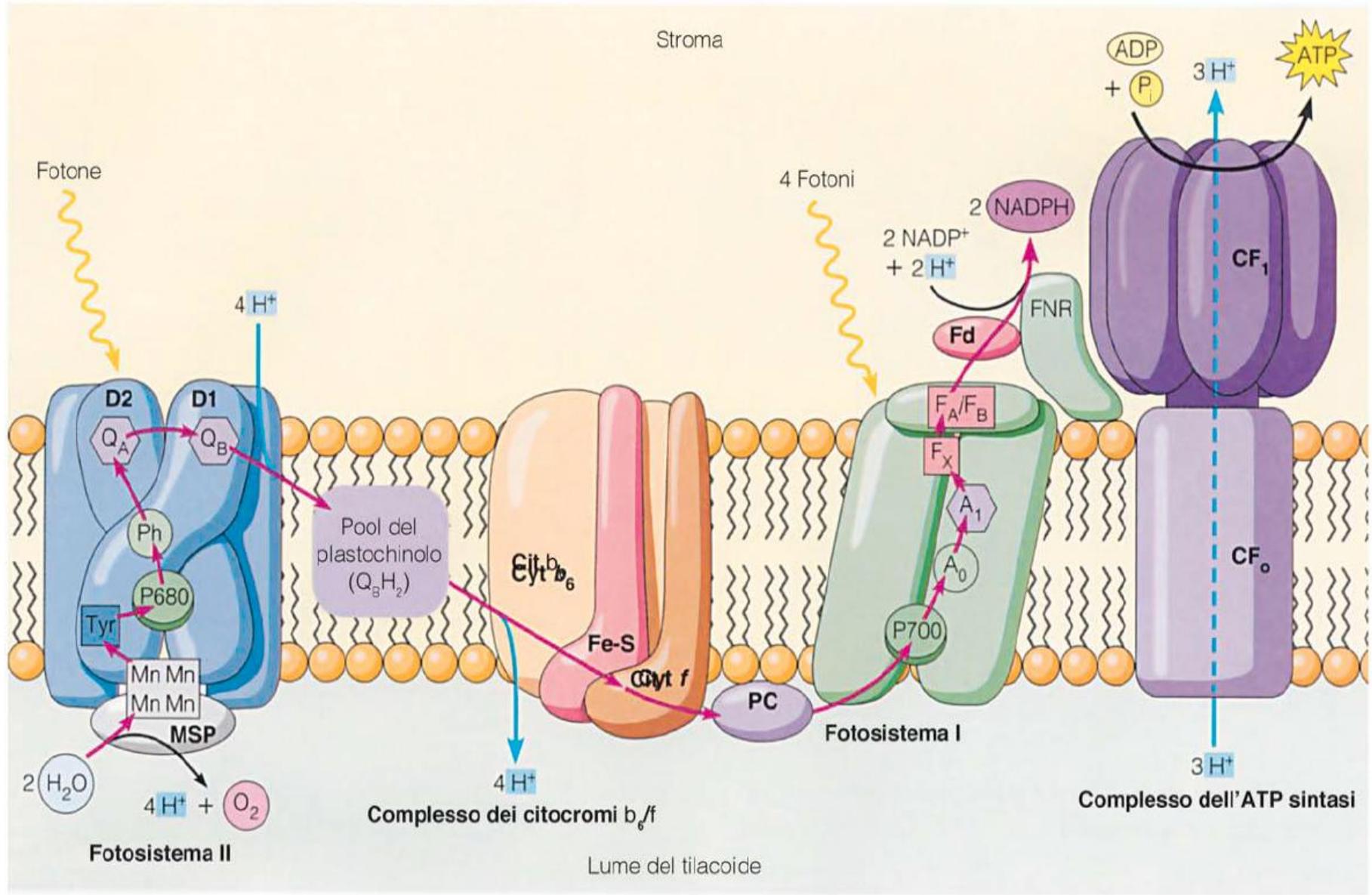
→ 1 quanto per ogni PS

**1 molecola di O<sub>2</sub> necessita di 4 e<sup>-</sup> da 2 H<sub>2</sub>O 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

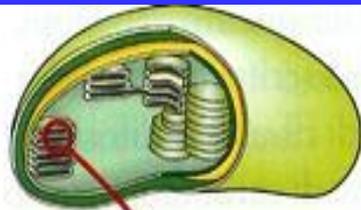
## **FOTOFOSFORILAZIONE**

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

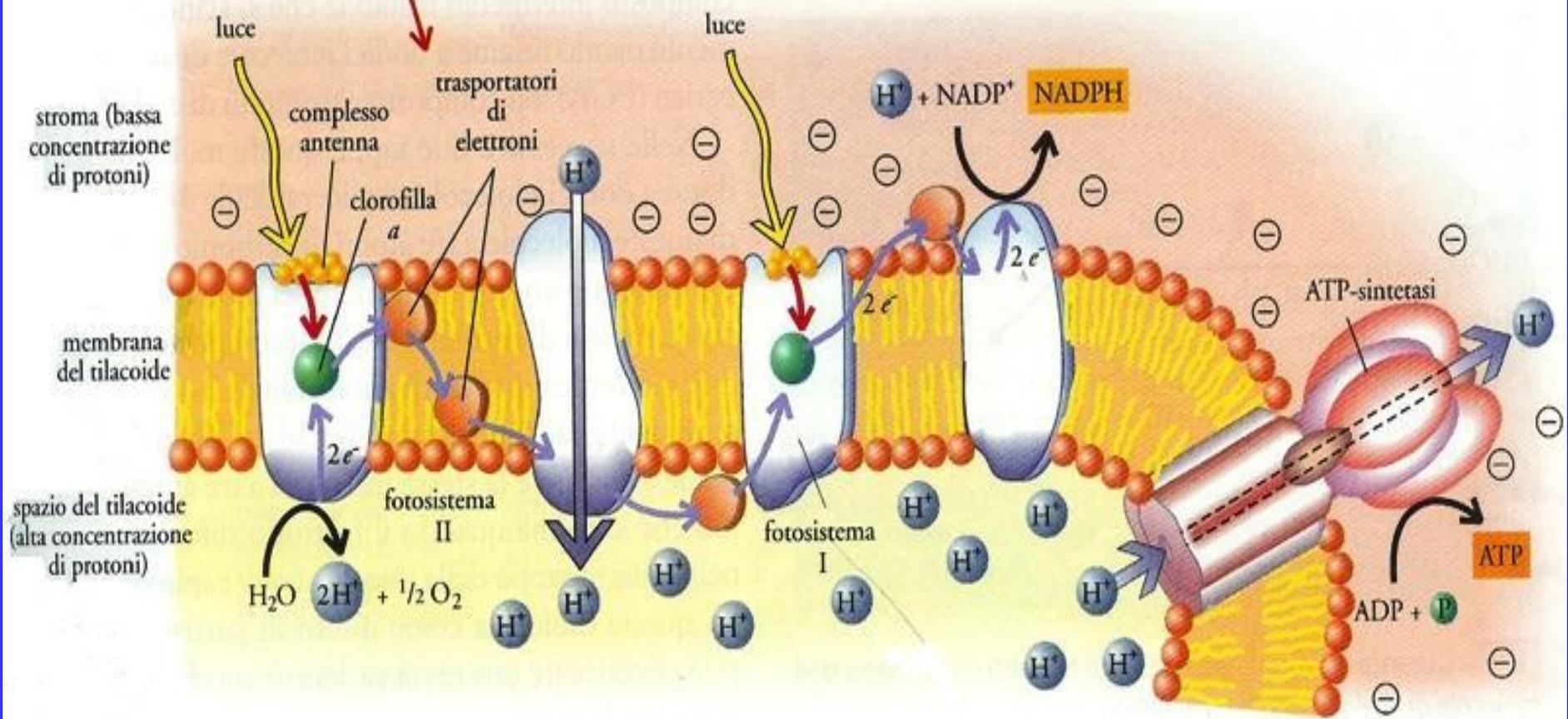
- Lo stroma diventa più alcalino
- Il lume diventa più acido

**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. **CF<sub>0</sub>** porzione idrofobica legata alla membrana

1. **CF<sub>1</sub>** 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

**CF<sub>0</sub>** = canale trans-membrana

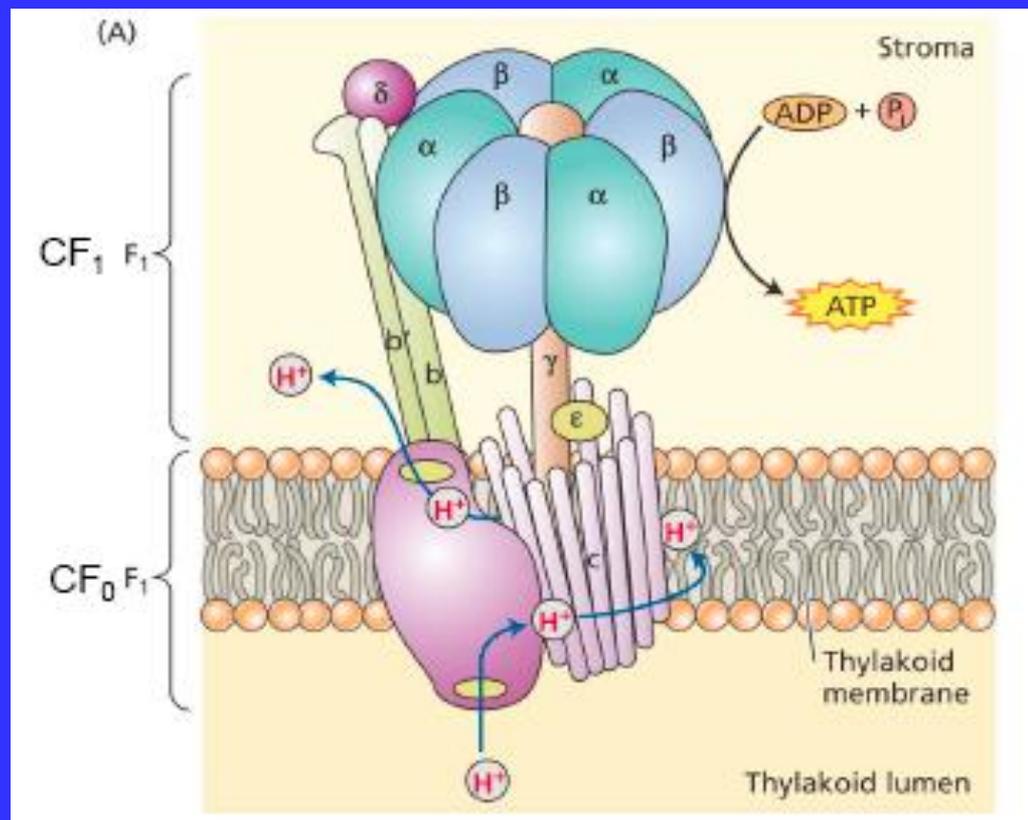
attraverso il quale passano gli H<sup>+</sup>

Il trasporto di H<sup>+</sup> provoca **modificazioni strutturali** nella

**ATP-Sintetasi**

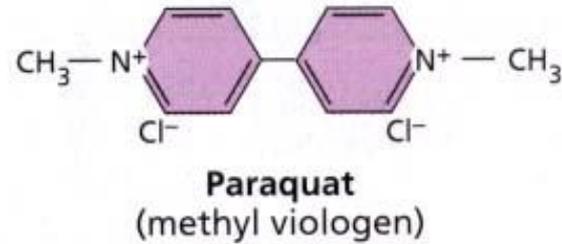


**Legame tra ADP + Pi**

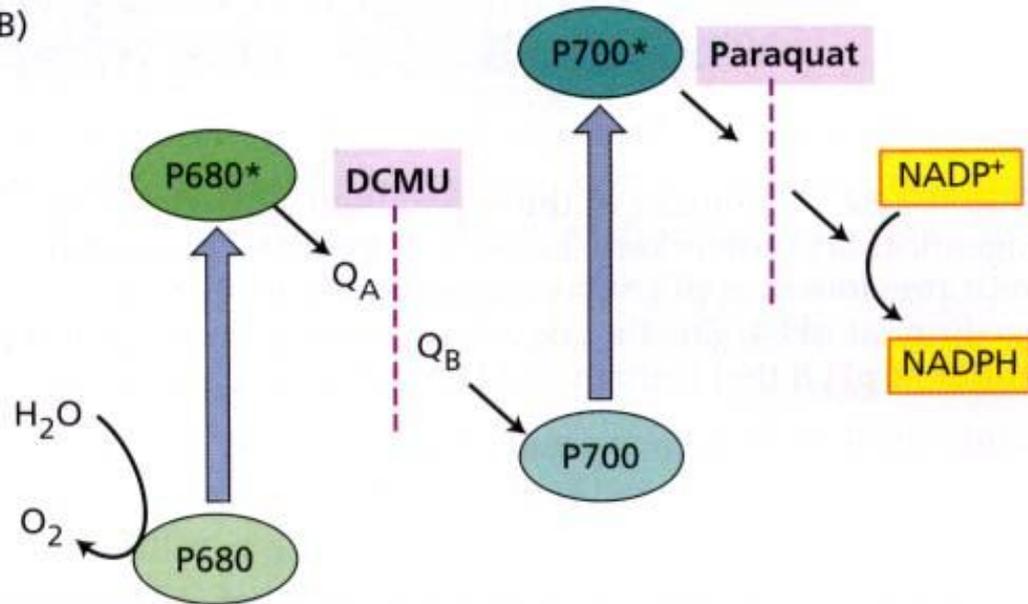


# Alcuni erbicidi bloccano il trasporto fotosintetico degli elettroni

(A)



(B)

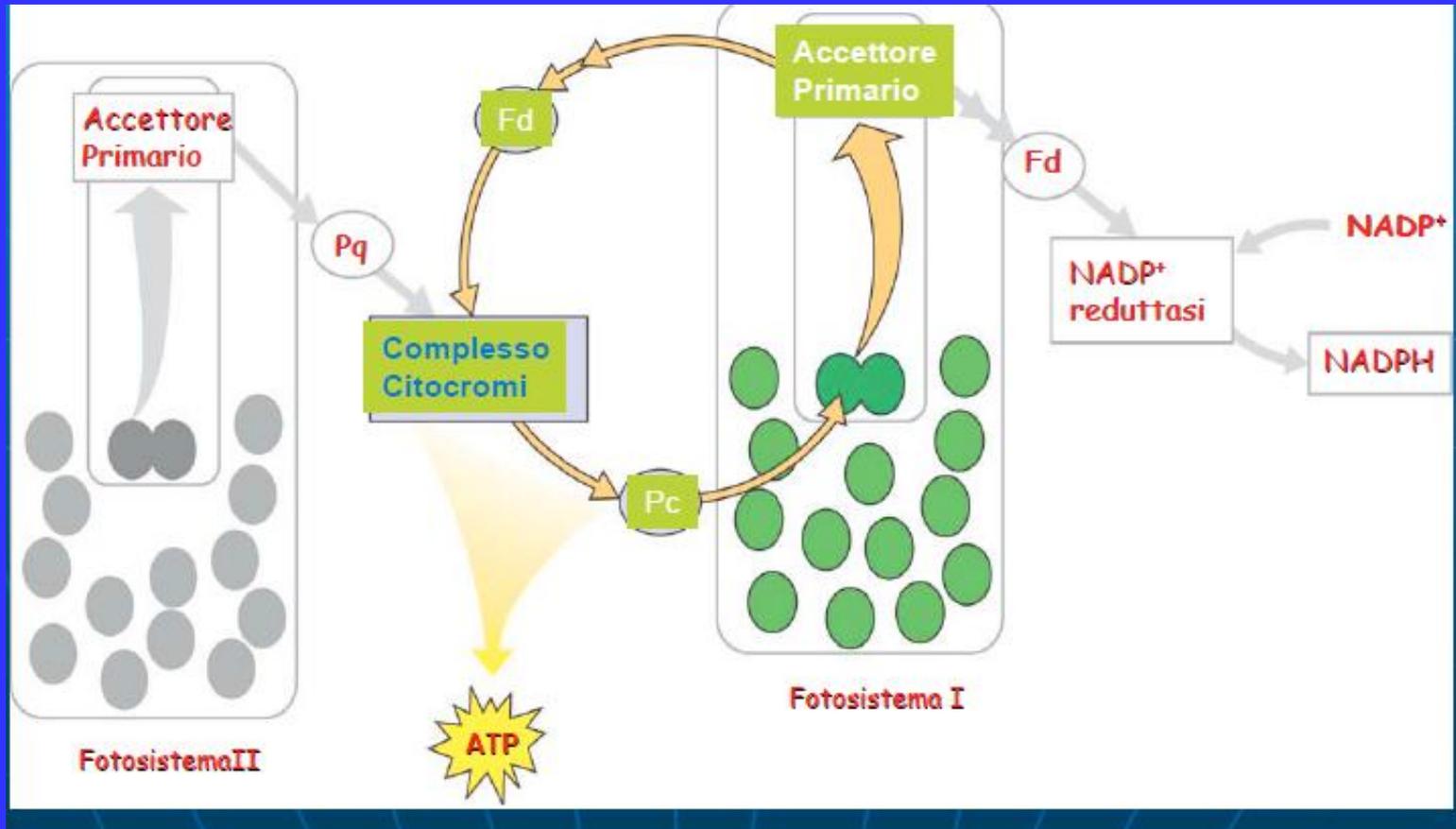


esiste anche una catena di *trasporto ciclico di elettroni*

Il PSI riduce la Fdx

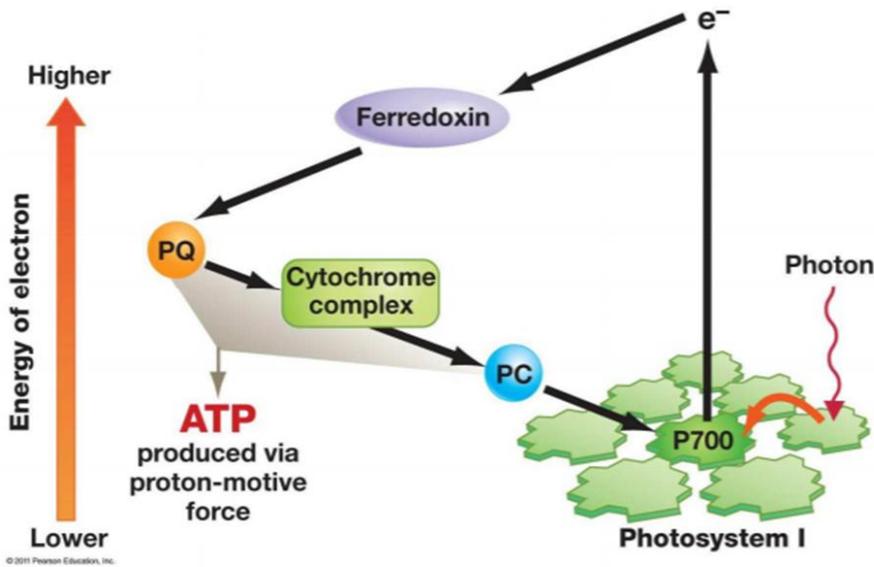
Fdx<sub>rid</sub> riduce

il PQ → PQH<sub>2</sub> del cit *b<sub>6</sub>f* → SI ATP  
NO NADPH



Non servono e<sup>-</sup> del PSII





• è utilizzato solo il PSI e il PQ del complesso del cit B6F

• il PSII non funziona

## In condizioni particolari:

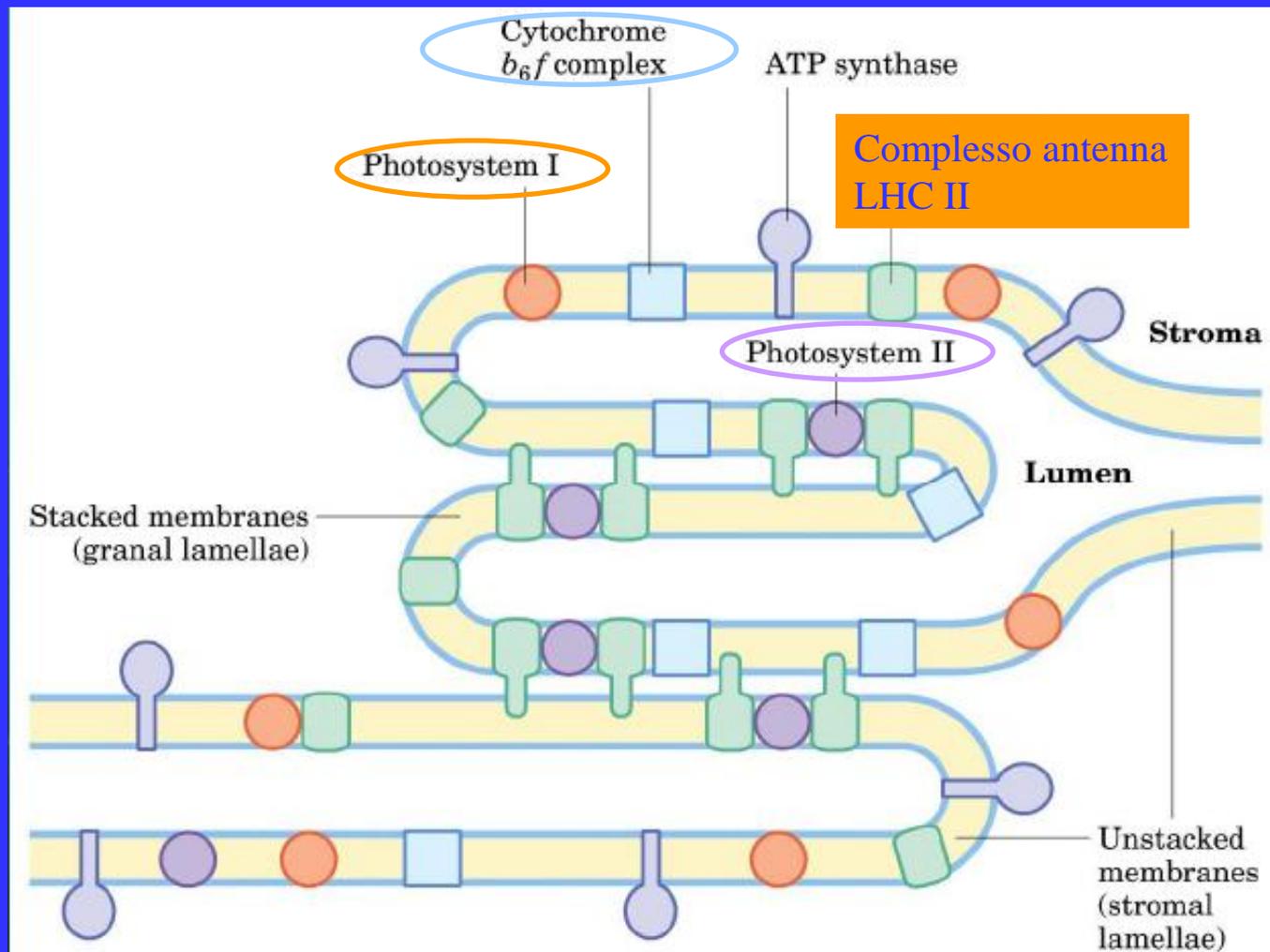
- Piante sottobosco o luce debole
- Se la fissazione di  $CO_2$  richiede apporto addizionale di

**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 impaccate dei grana
- Il PSI è localizzato nelle lamelle stromatiche e vicino ai bordi



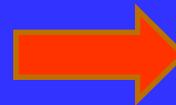
Nel caso in cui  $PQH_2$  resti in forma ridotta :

- Scarso funzionamento PS I
- Eccessiva illuminazione
- LHC II= light harvesting Complex II

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

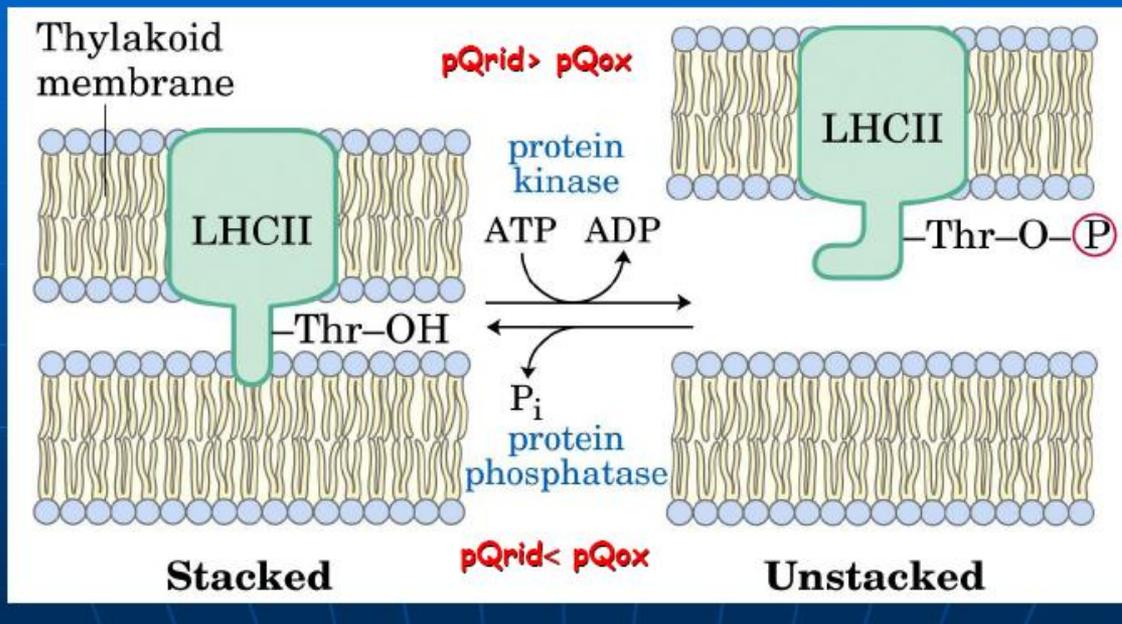
Attivazione della  
proteina chinasi

Fosforilazione del  
complesso antenna del PSII



Redistribuzione  
dell'energia:

**Spill over**



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

PQH<sub>2</sub> attiva una chinasi che fosforila LHC-II

repulsione elettrostatica

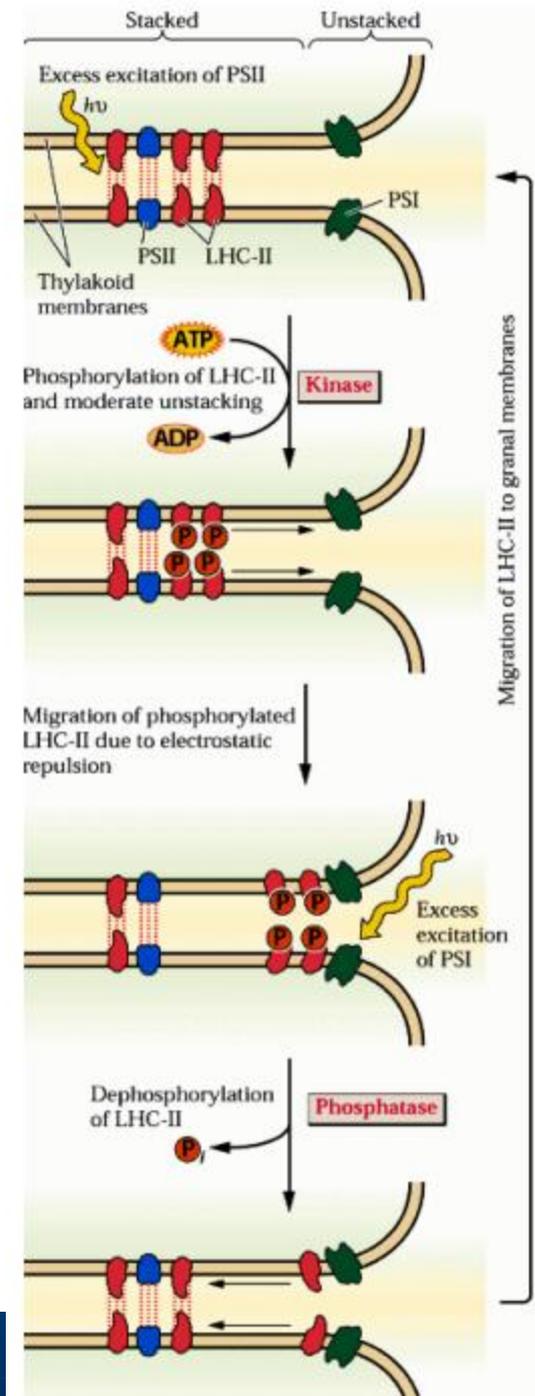
→ l'attivazione del PS-I causa l'ossidazione di PQH<sub>2</sub>

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 e l'efficienza di PS I

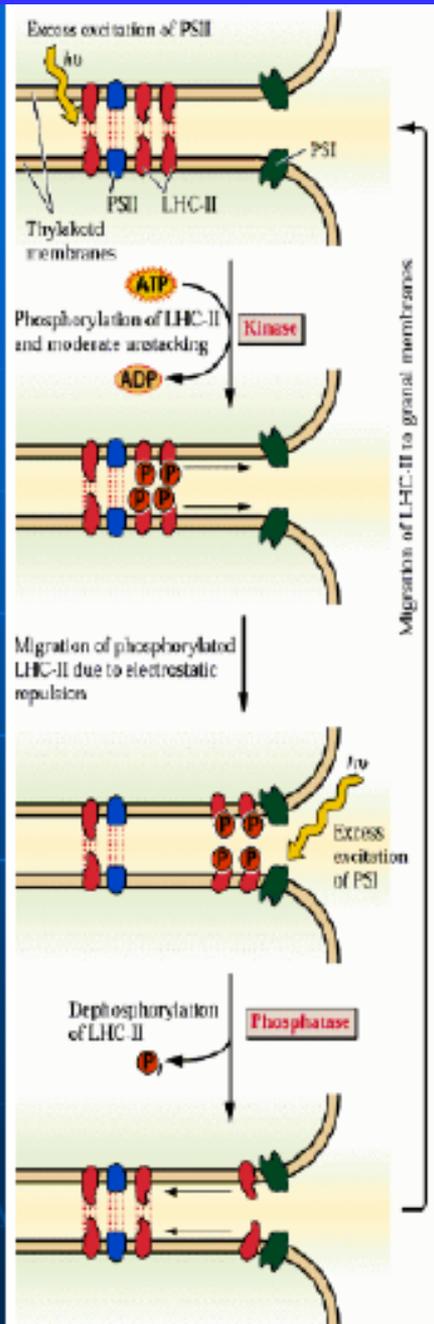


**SPILL-OVER:** redistribuzione dell'energia tra il PSII e il PSI

Attraverso ciò si ha l'effettivo spostamento di alcuni pigmenti e proteine del sistema antenna annesso al PSII che si associano al PSI nei tilacoidi stromatici

I LHCII trasferiscono più energia luminosa al PSI e non ne trasferiscono al PSII. Lo spostamento è reso possibile dal fatto che le proteine dei complessi antenna acquistano una maggiore carica negativa per fosforilazione con ATP attraverso una **proteina chinasi**

Si ha così la formazione di una carica negativa sulle proteine, che determina il distacco delle proteine dell'LHCII e dei pigmenti ad esse associati, che vengono attratti verso specifiche proteine del PSI, con carica positiva, nei tilacoidi stromatici



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