

FOTOSINTESI

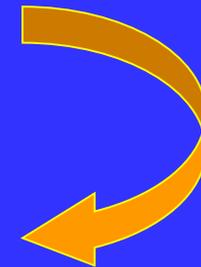
La fotosintesi è il processo con il quale le piante sintetizzano composti organici da materiali inorganici in presenza di luce solare.

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:

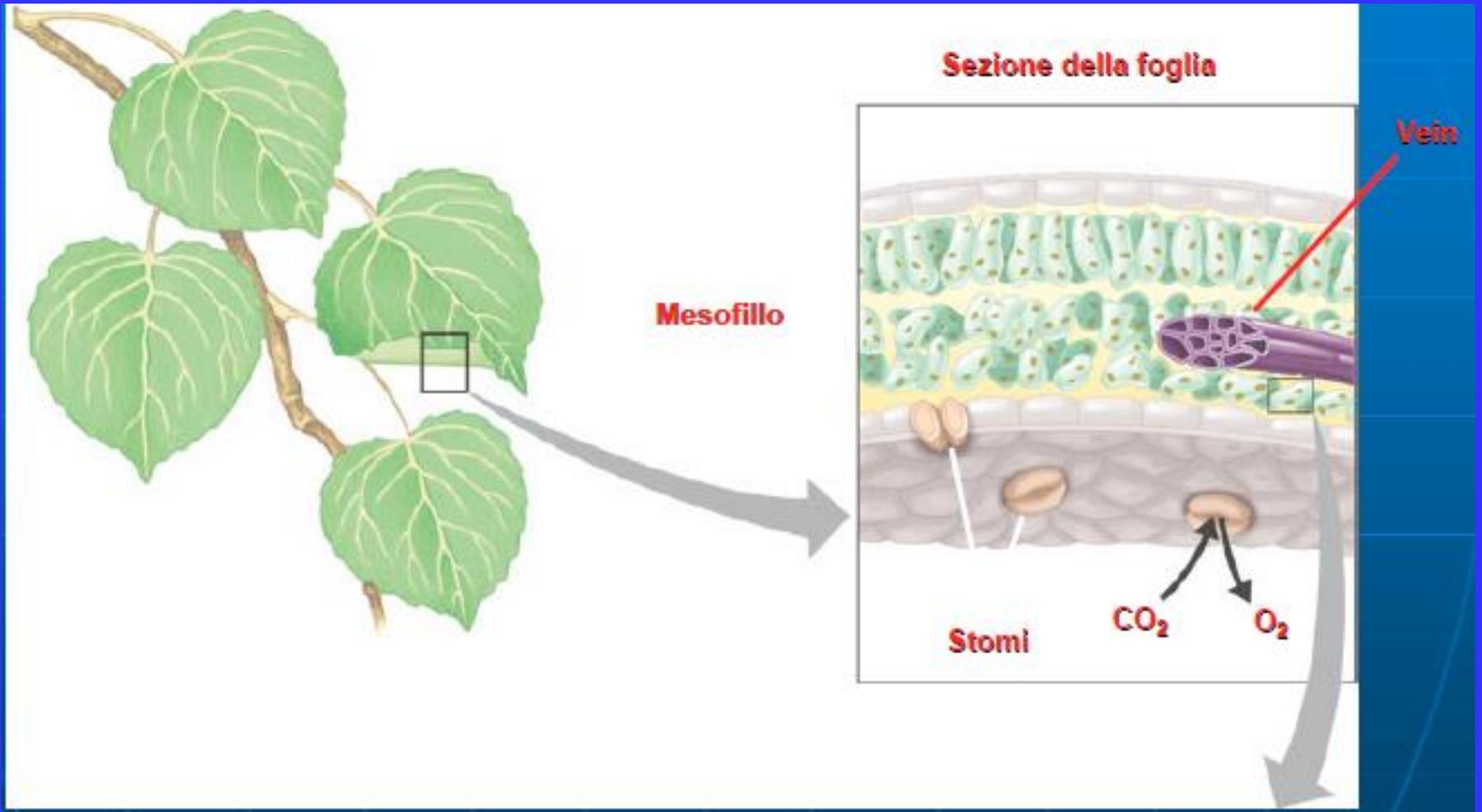


- L'ossigeno viene liberato sotto forma di gas O_2
- L'idrogeno sotto forma di ioni H^+ ed elettroni

L'acqua è una molecola stabile.

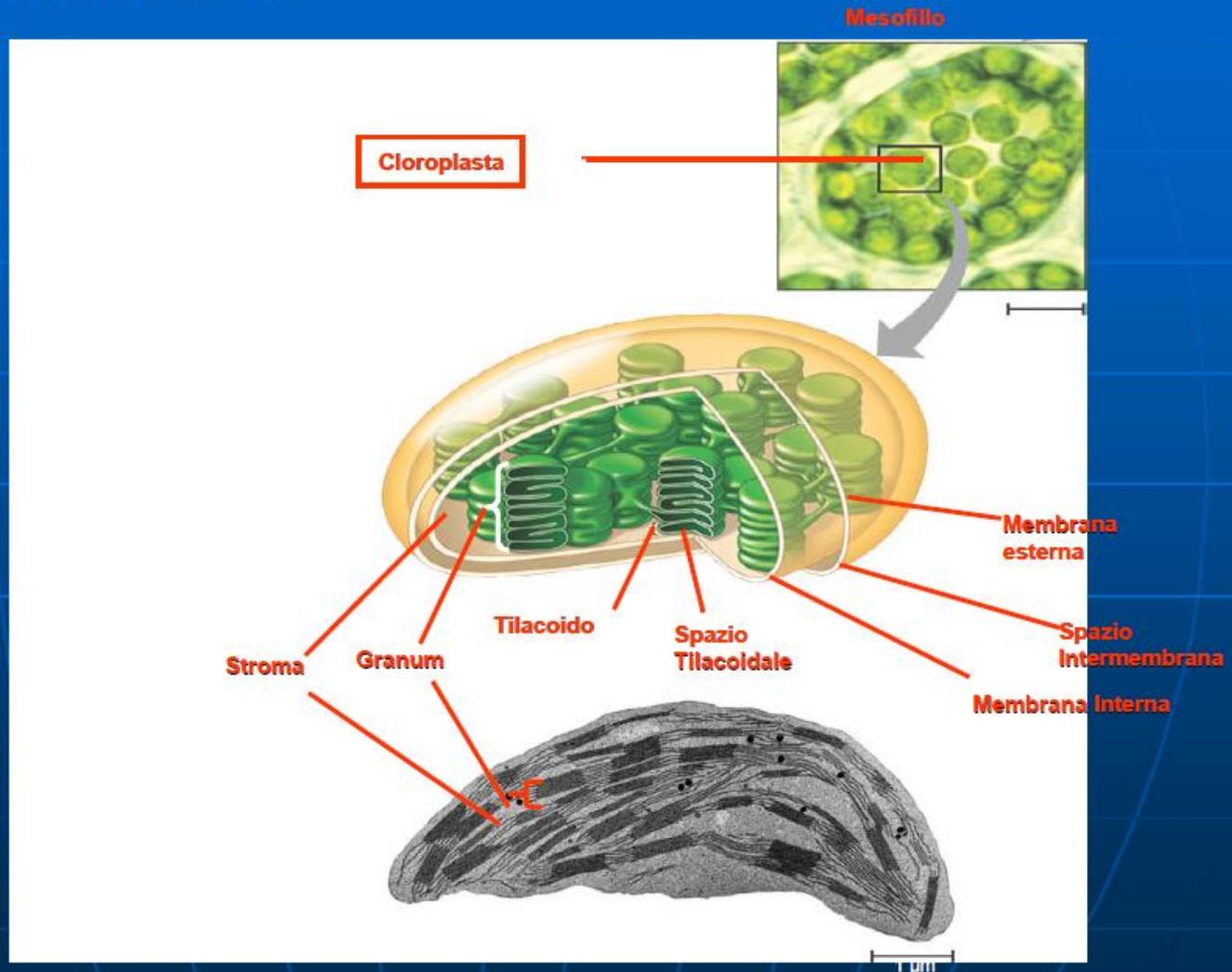
Attraverso la **fotolisi = scissione per mezzo della luce**

***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];
```

Fase luminosa

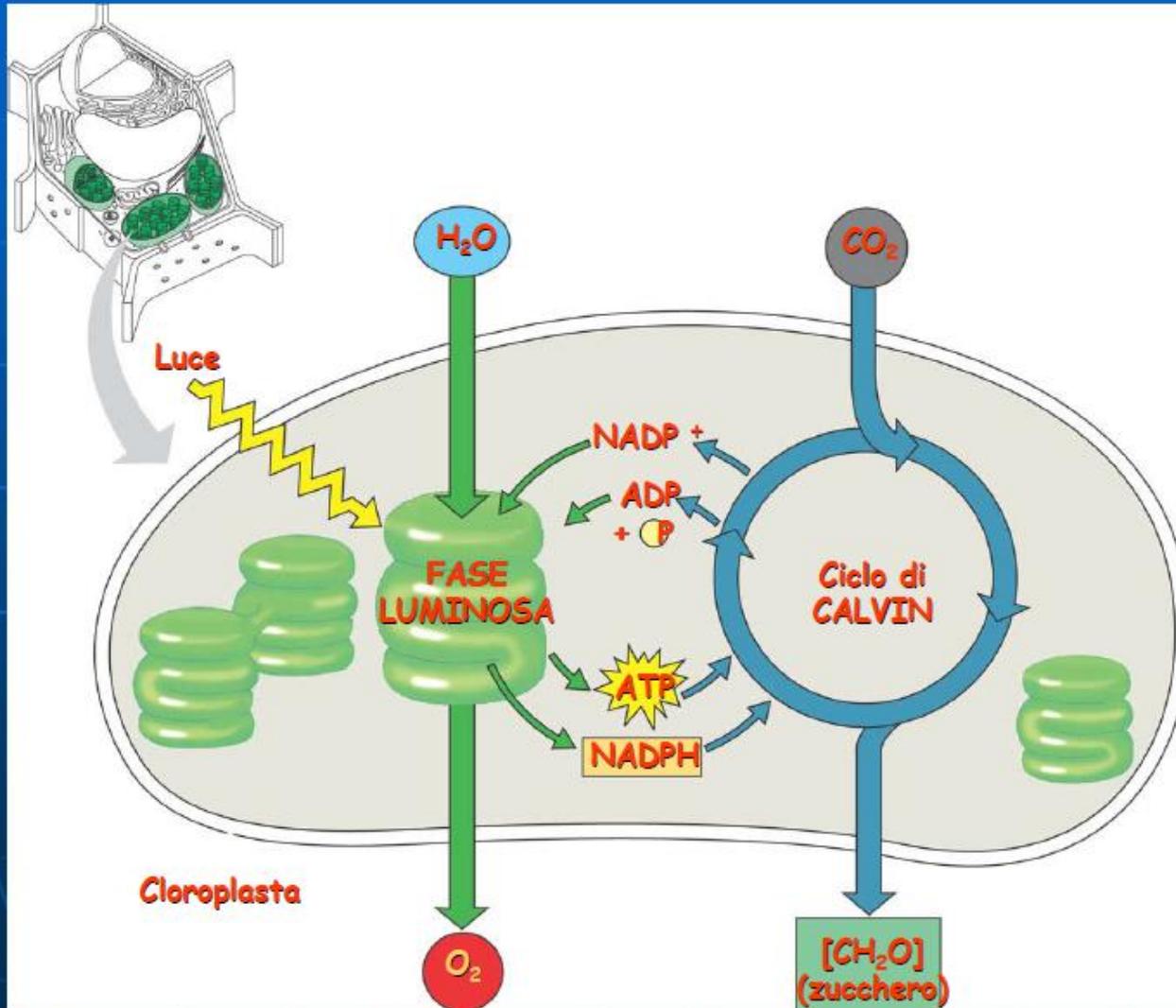
Avviene nei grana
Scinde l' H_2O
Rilascia O_2
Produce ATP ed NADPH

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:

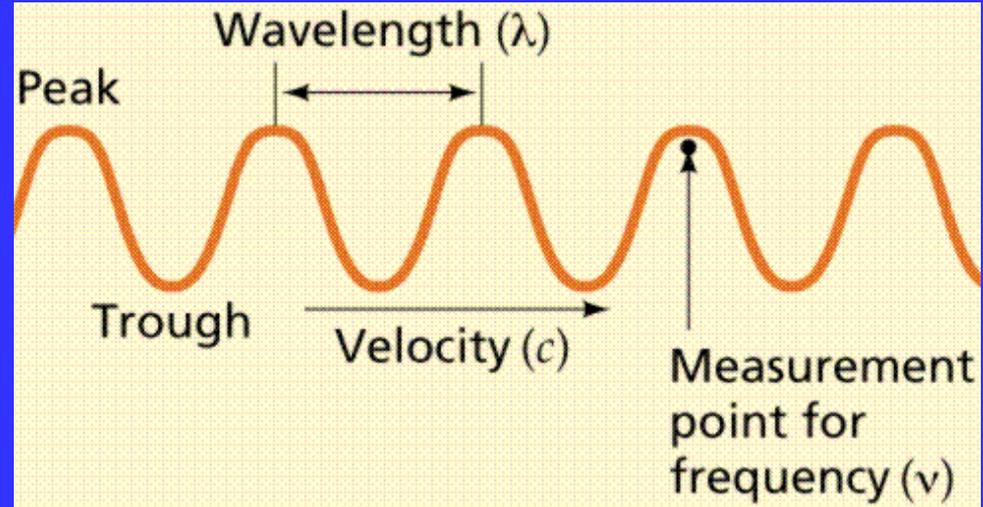
***Il contenuto energetico della luce non è continuo
ma è liberato in pacchetti energetici = quanti***

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

- 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 :

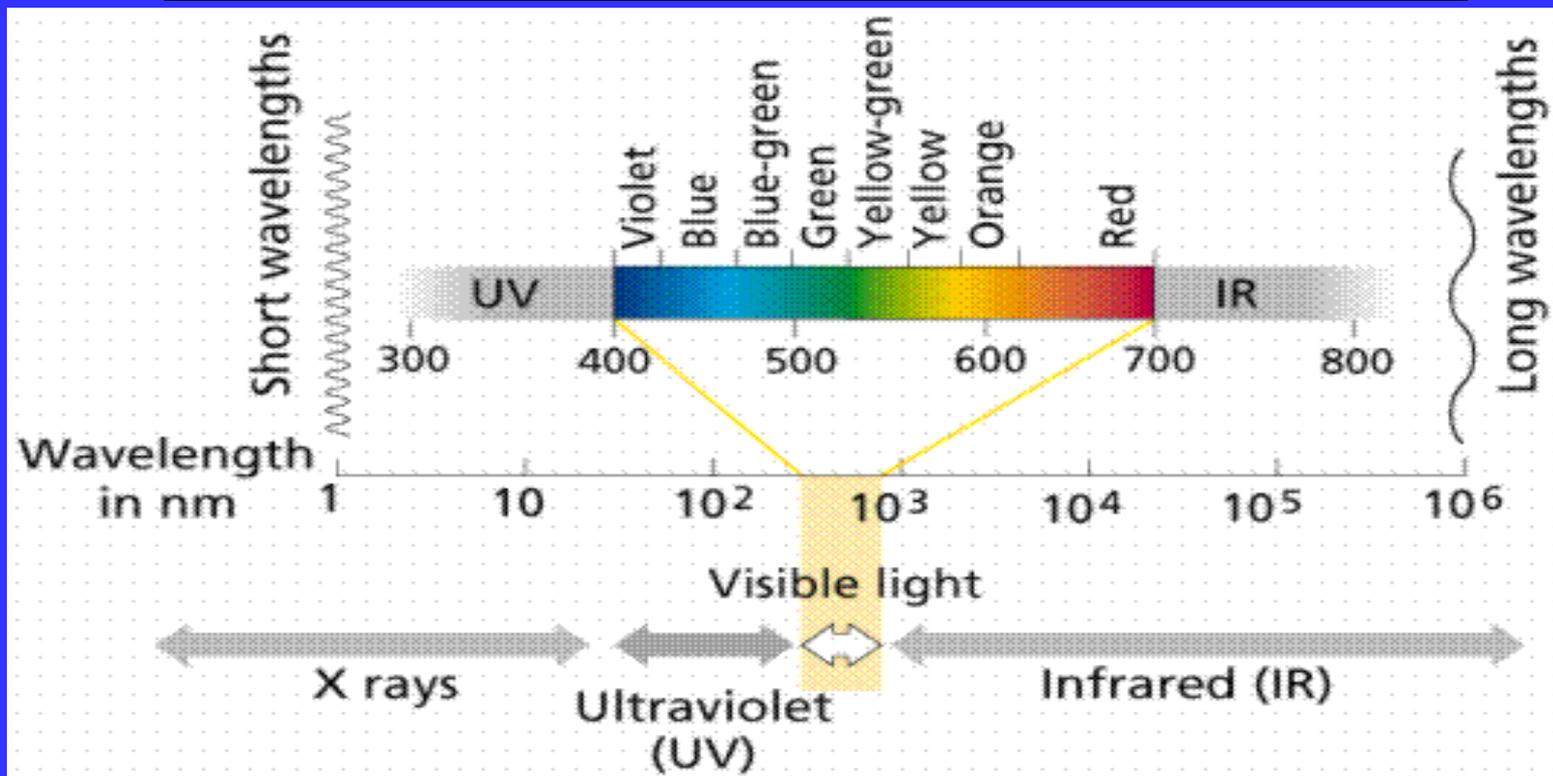
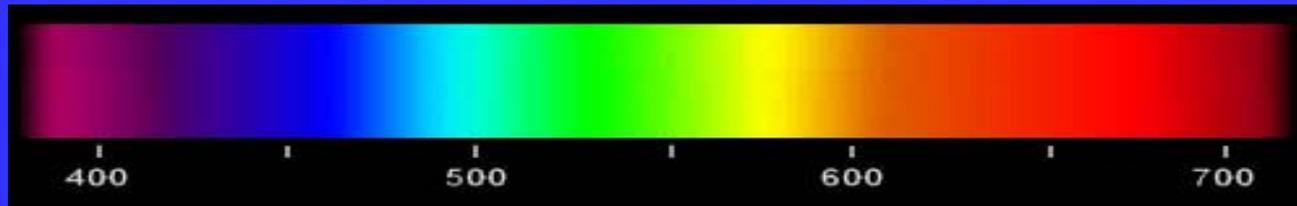
L'energia va diminuendo all'aumentare
della lunghezza d'onda

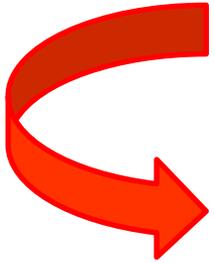


Ogni composto ha un suo **spettro di assorbimento** = *capacità di assorbire luce ad una determinata λ in funzione della sua struttura atomica.*

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 regione del visibile presenta la maggior abbondanza delle radiazioni luminose

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

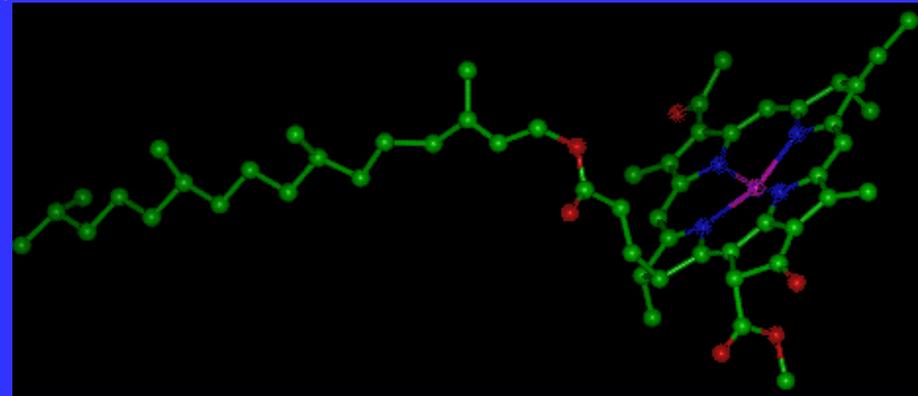
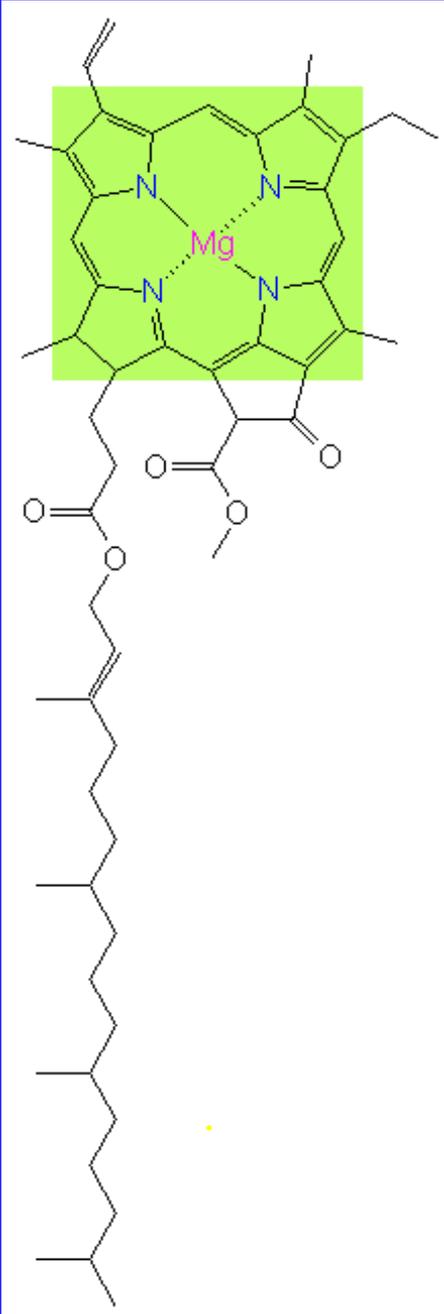
- Le radiazioni a lunghezza d'onda oltre quelle del rosso (oltre 750 nm) hanno scarsa energia, quelle a lunghezza d'onda minore della luce viola (sotto i 400 nm) ne hanno troppa se assorbite, degraderebbero rapidamente molte molecole biologiche.

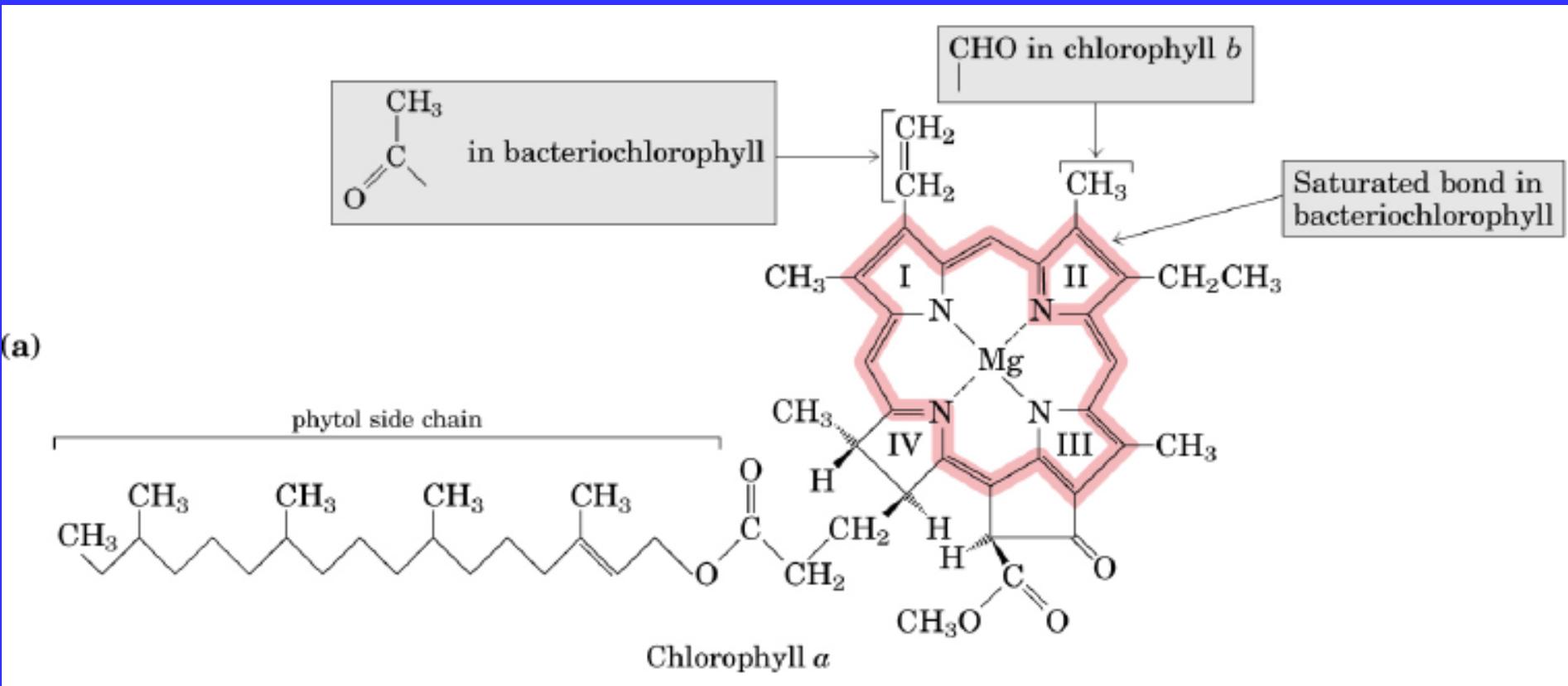
PIGMENTI FOTOSINTETICI

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.

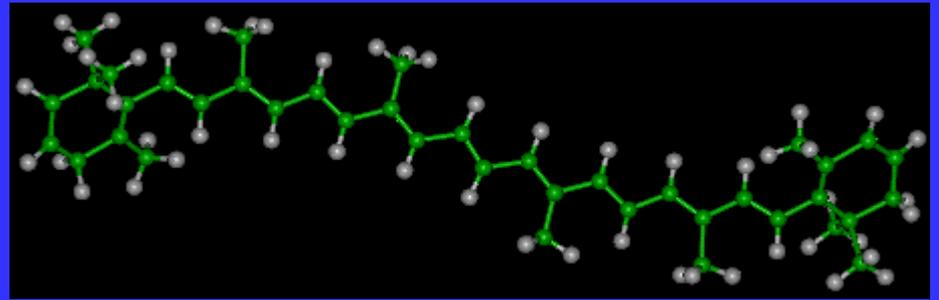
la lunga catena idrocarburica "fitolo" permette l'ancoraggio della clorofilla allo strato lipidico della membrana dei tilacoidi





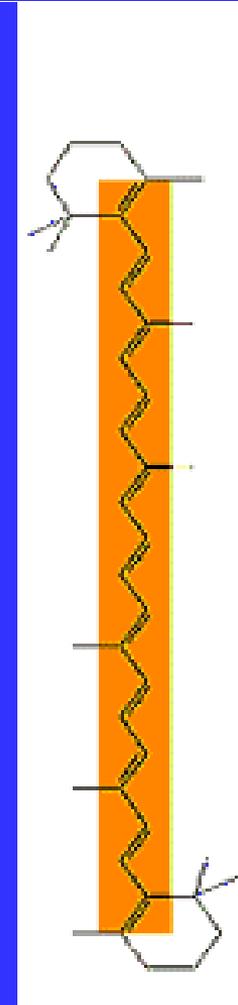
La clorofilla b è un pigmento accessorio

I CAROTENOIDI

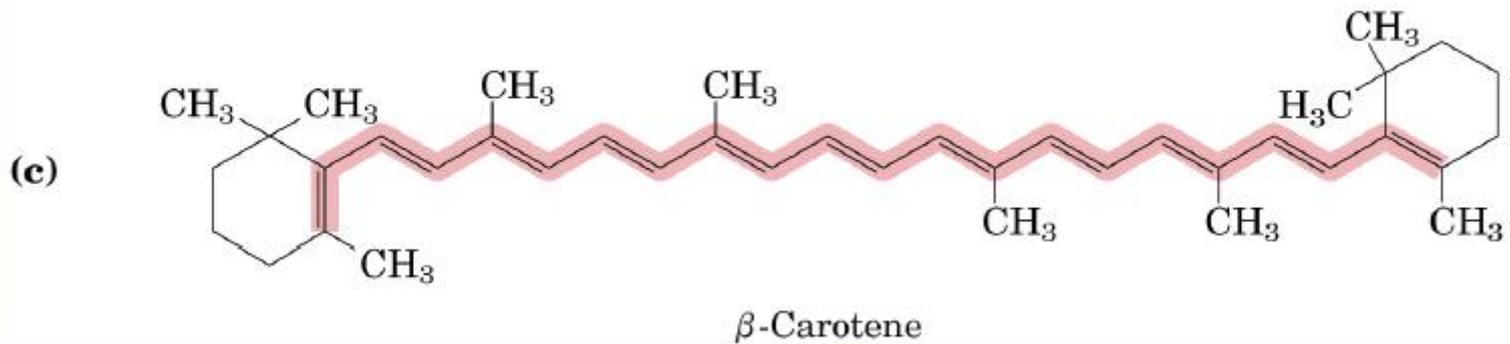


La molecola del β -carotene è caratterizzata da undici doppi legami coniugati.

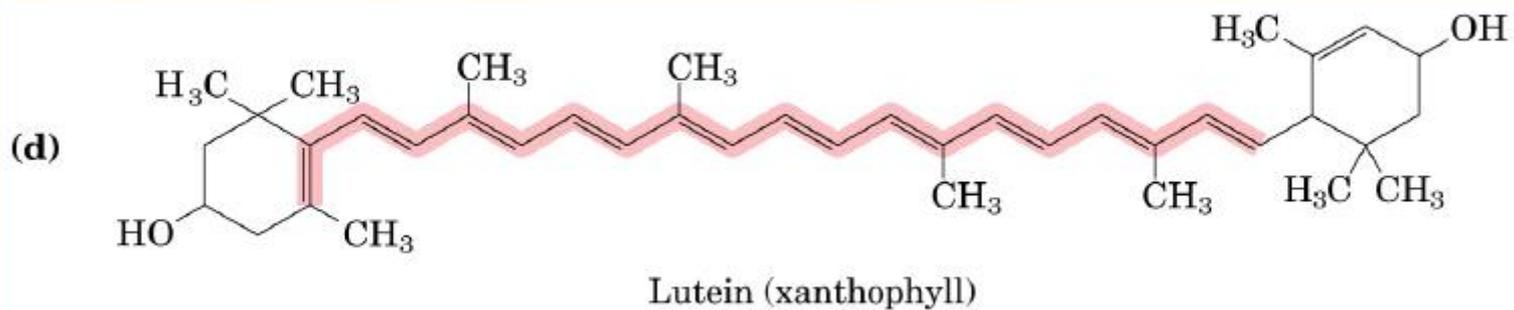
I carotenoidi sono in grado di assorbire una banda nella zona del viola-blu-azzurro, frequenze non assorbite dalla clorofilla. Il loro ancoraggio, nella membrana dei tilacoidi, è simile a quello del fitolo.



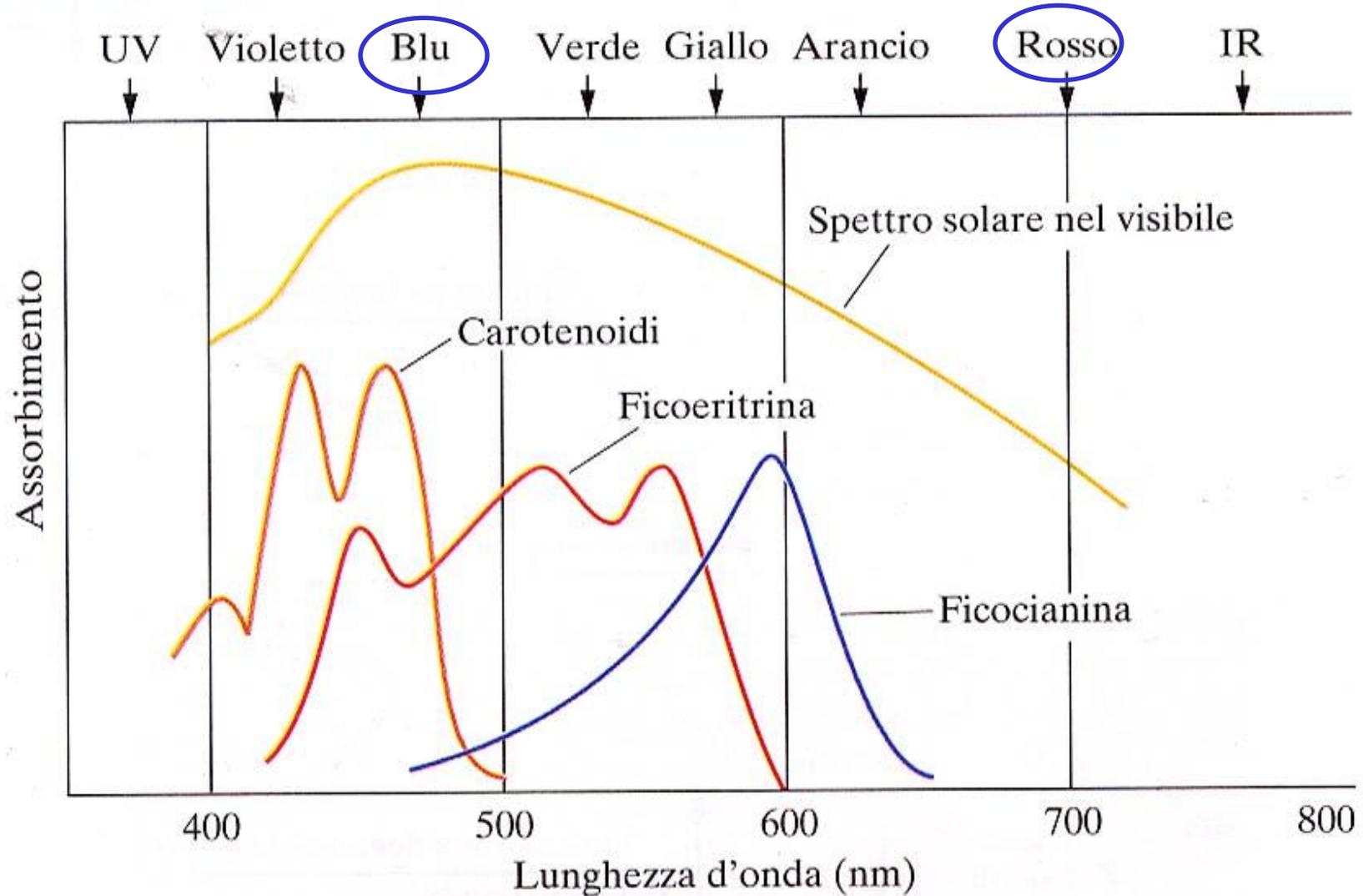
β -carotene



Luteina

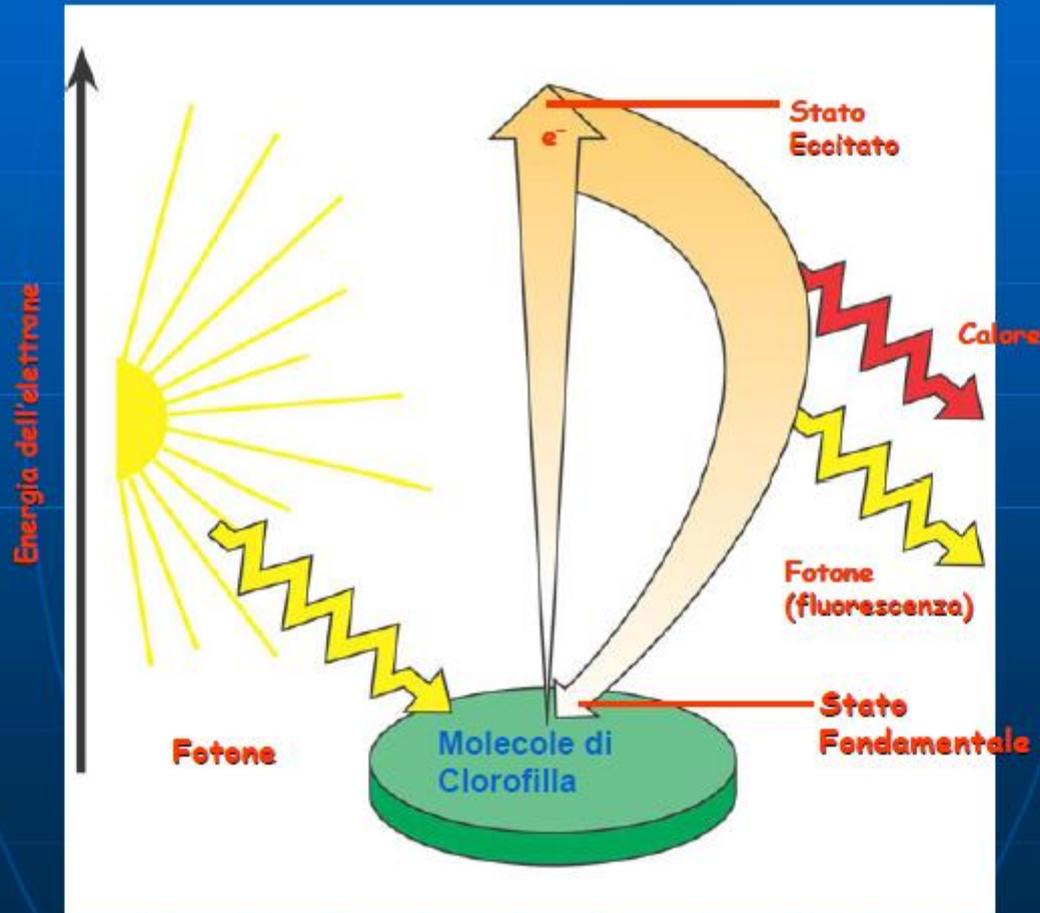


(B) Altri pigmenti fotosintetici



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"**).

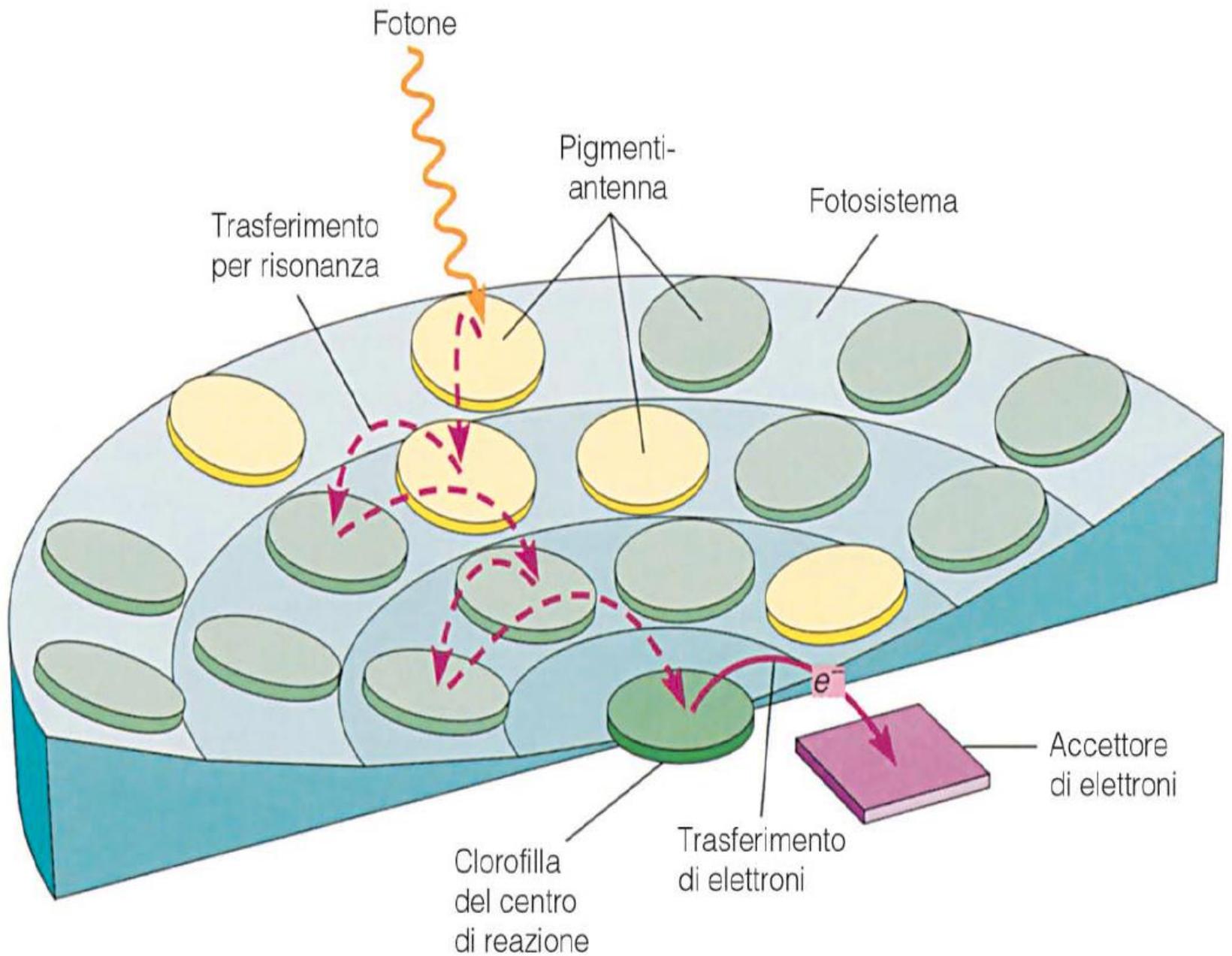
→ La luce blu eccita la Chl a uno stato energetico superiore rispetto alla luce rossa

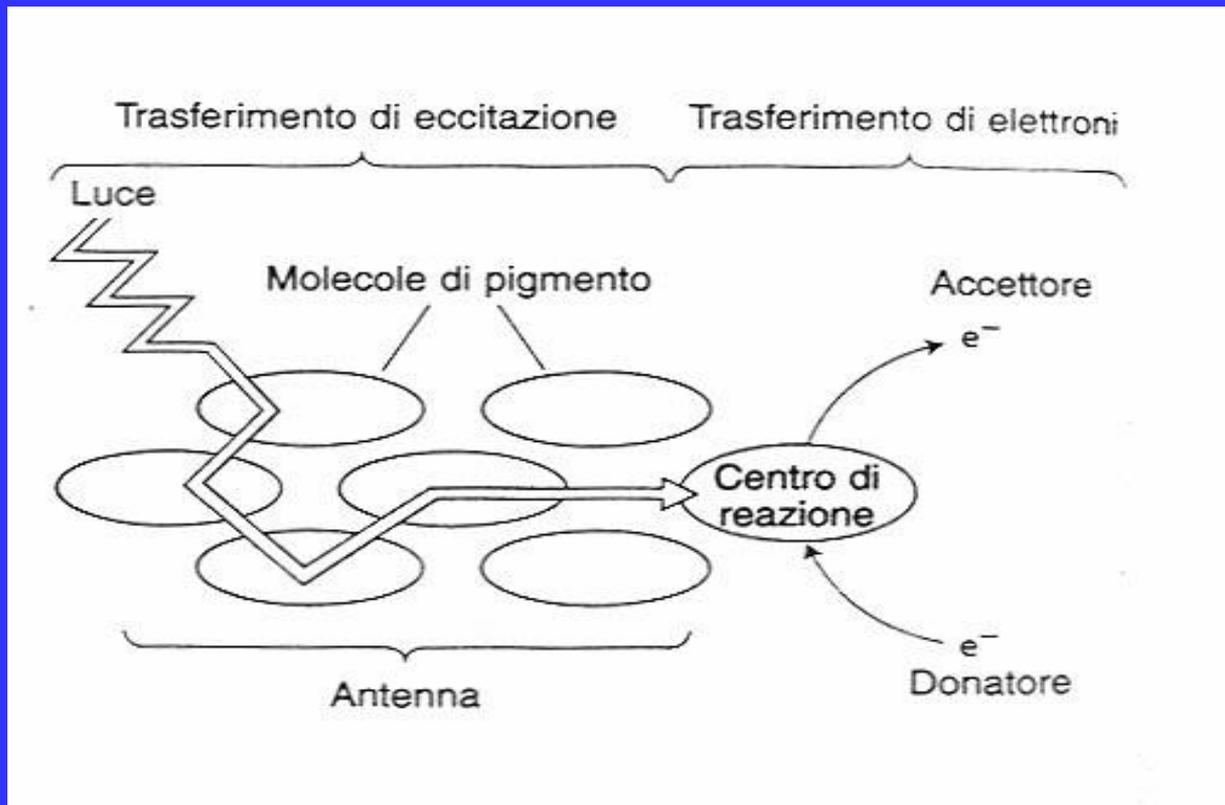
*la clorofilla cede l'elettrone eccitato ad un accettore,
l'elettrone perduto deve essere rimpiazzato
a spese di un'altra molecola (donatore di elettroni):*

La 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**





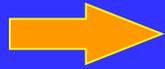
Nell'antenna il trasferimento dell'energia è un processo fisico:

- 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

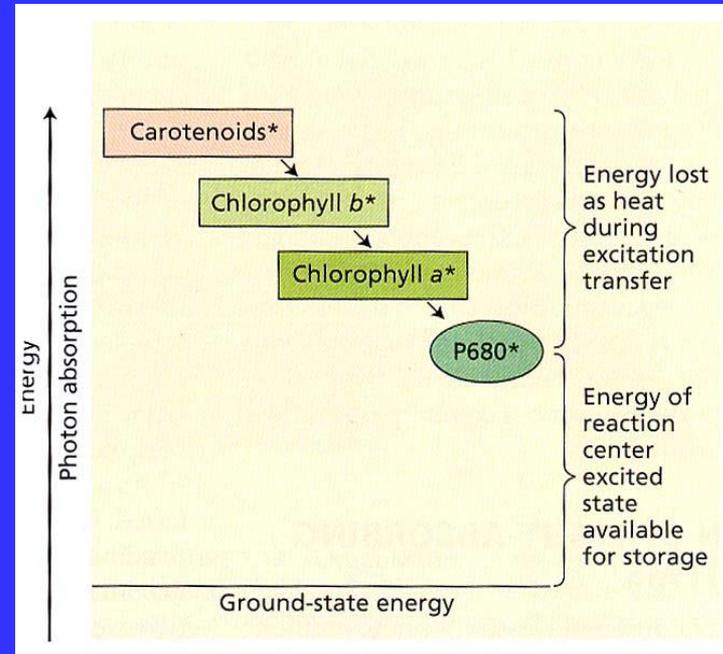
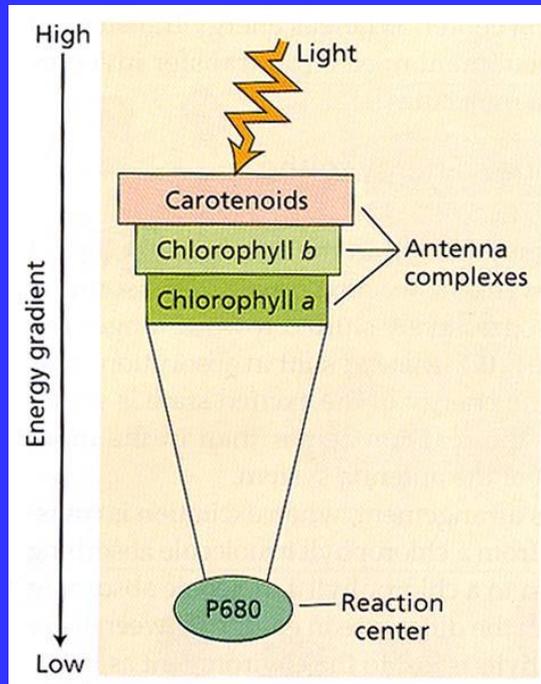


gradiente di energia assicura il trasferimento di eccitazione fino al Centro di reazione

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

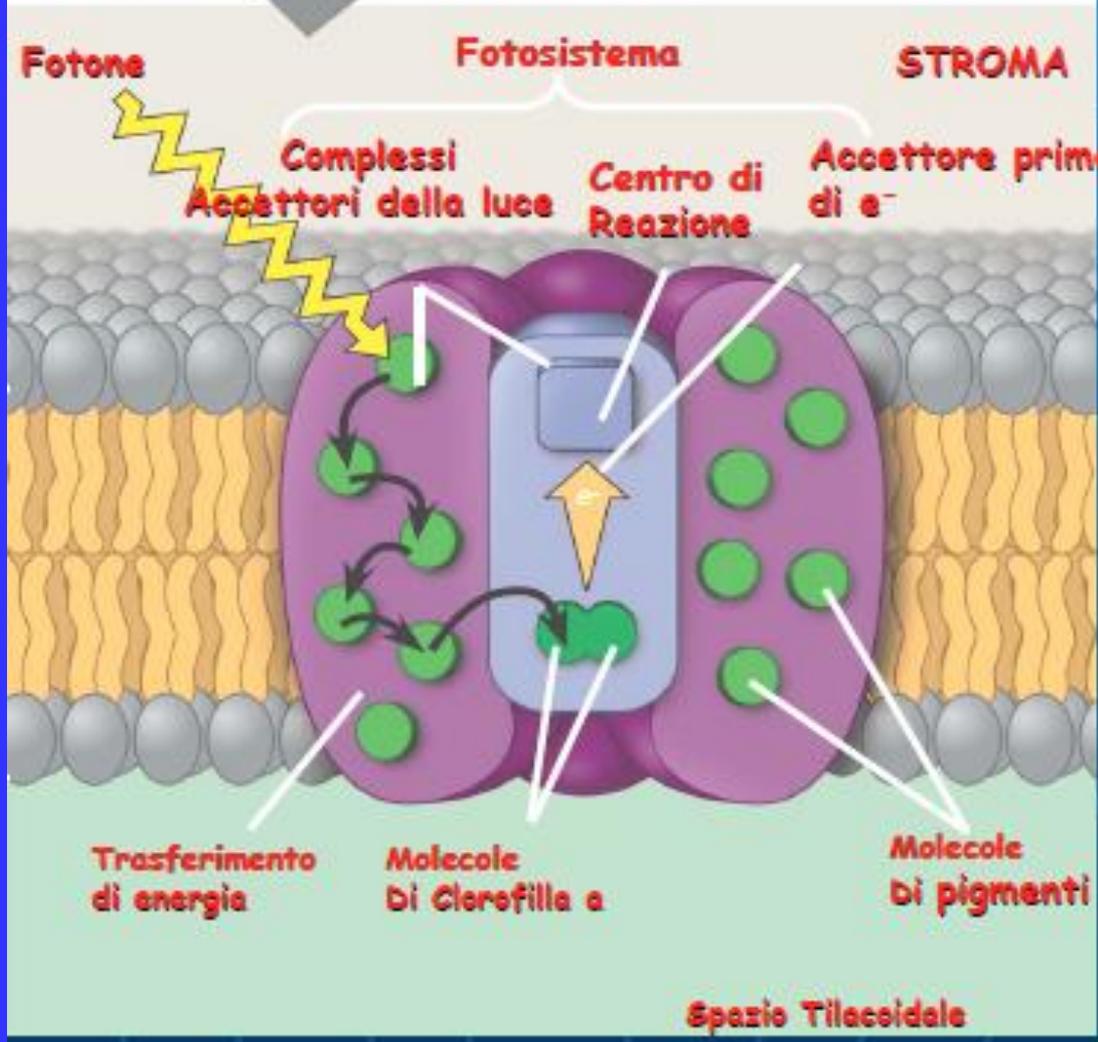
- fisicamente e chimicamente distinti: ognuno con i propri pigmenti e centri di reazione

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

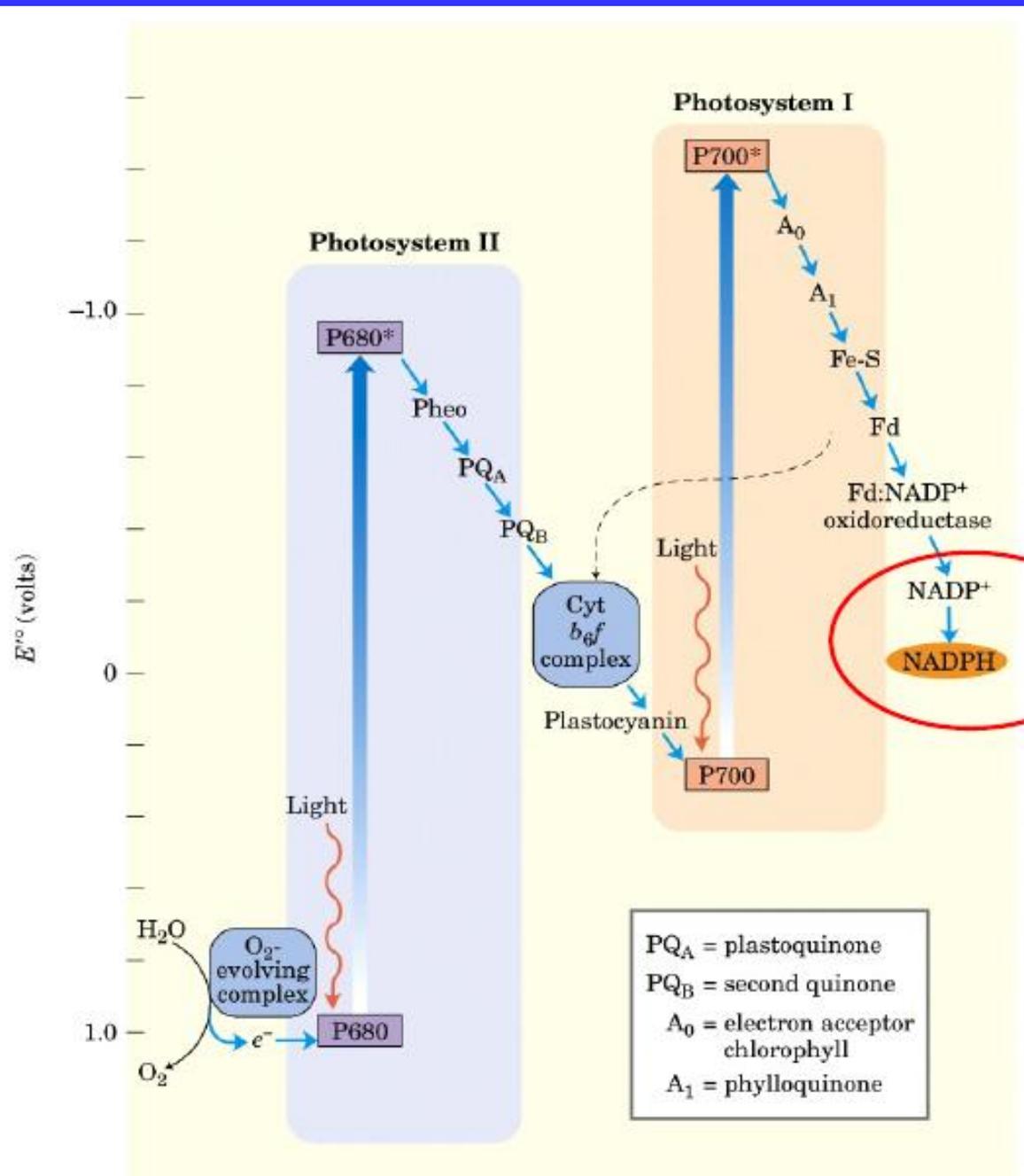


I trasportatori di e- sono sistemati verticalmente in funzione dei **potenziali redox** (tendenza a cedere e-)

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



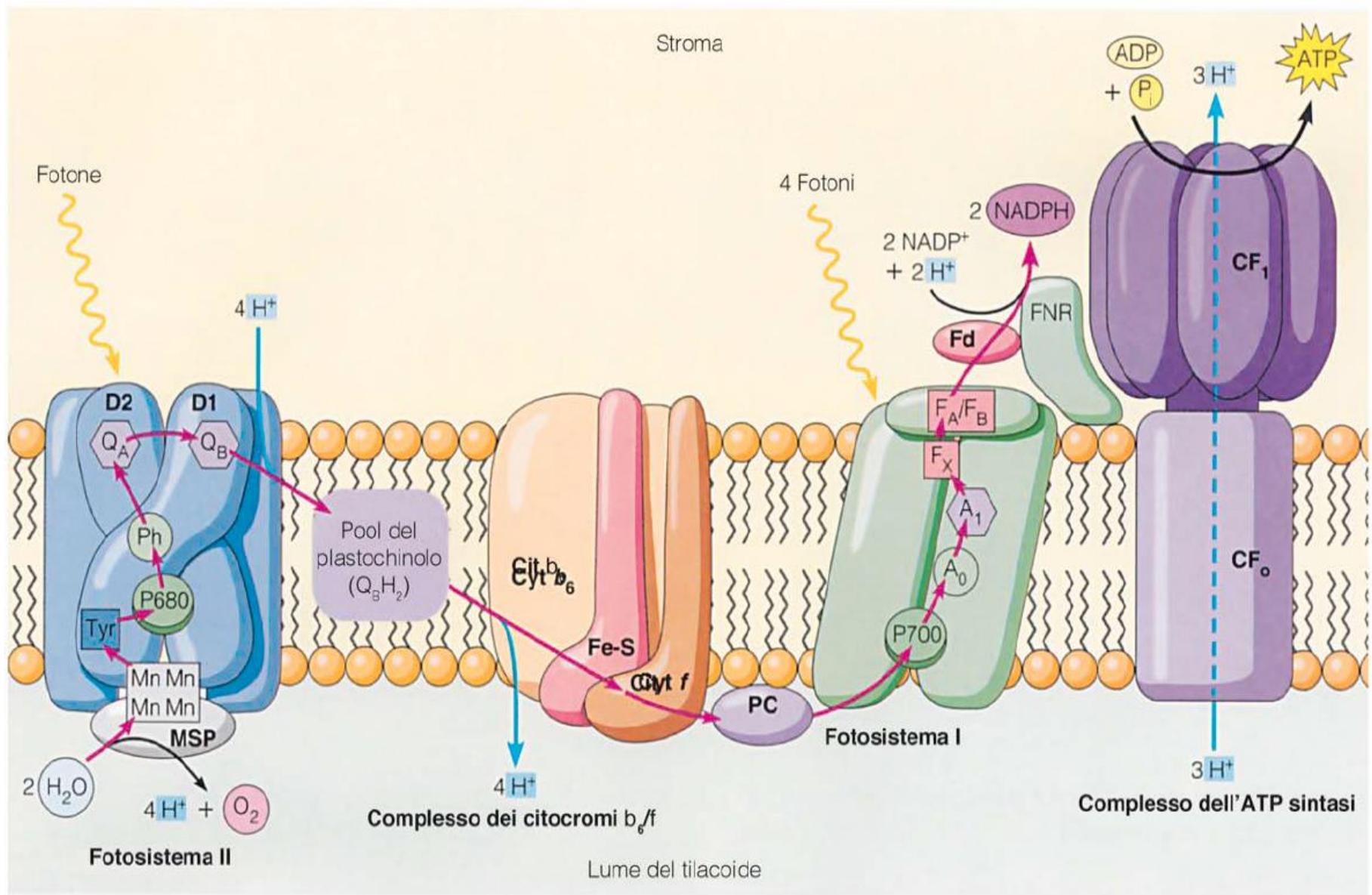
L'evento fotochimico I^{ario} è
trasferimento di 1 e- da Chl del centro di reazione*
—————→ *a una molecola accettrice*

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

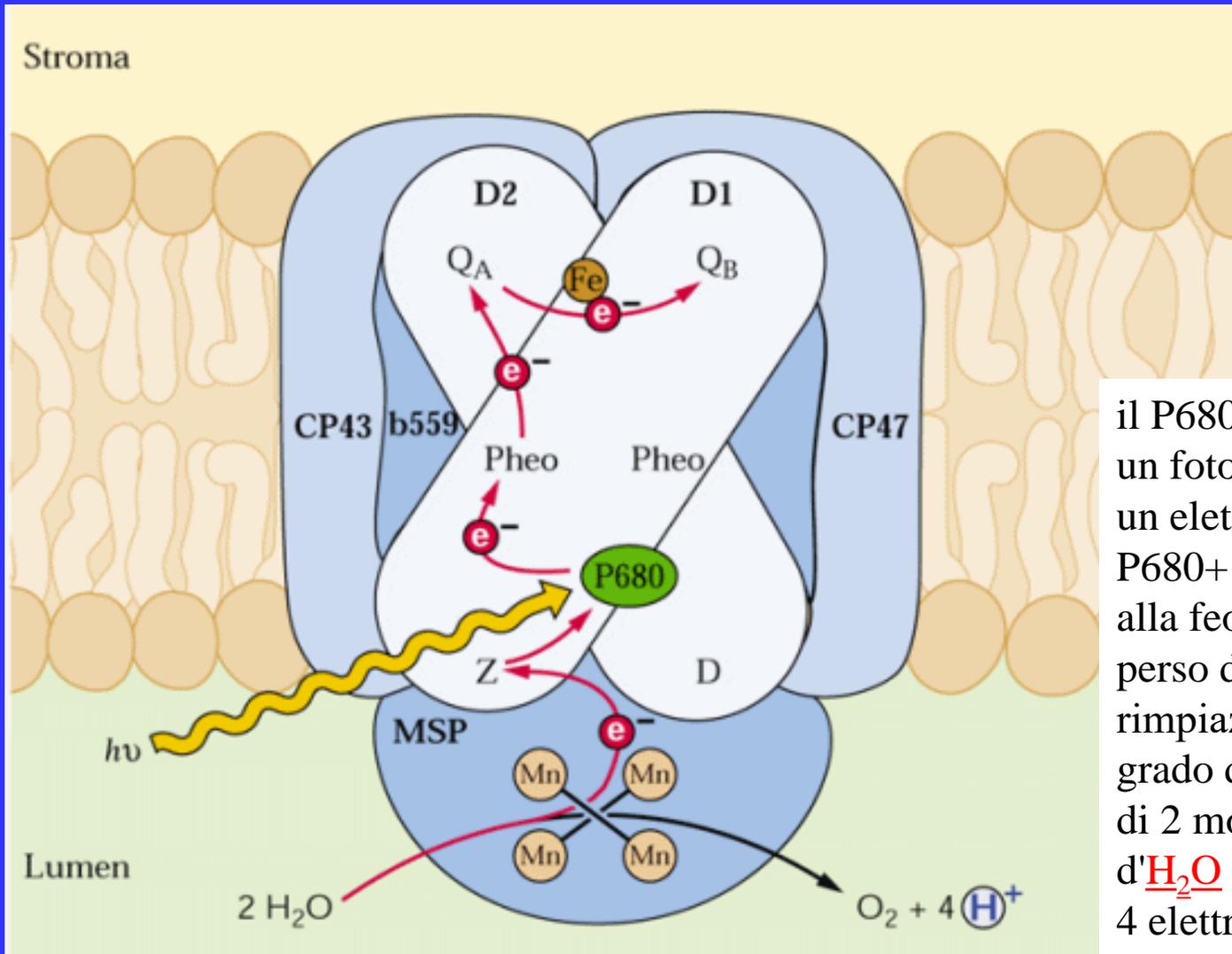
- Il donatore iniziale è l' H_2O
- L'accettore finale è il NADP

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 :

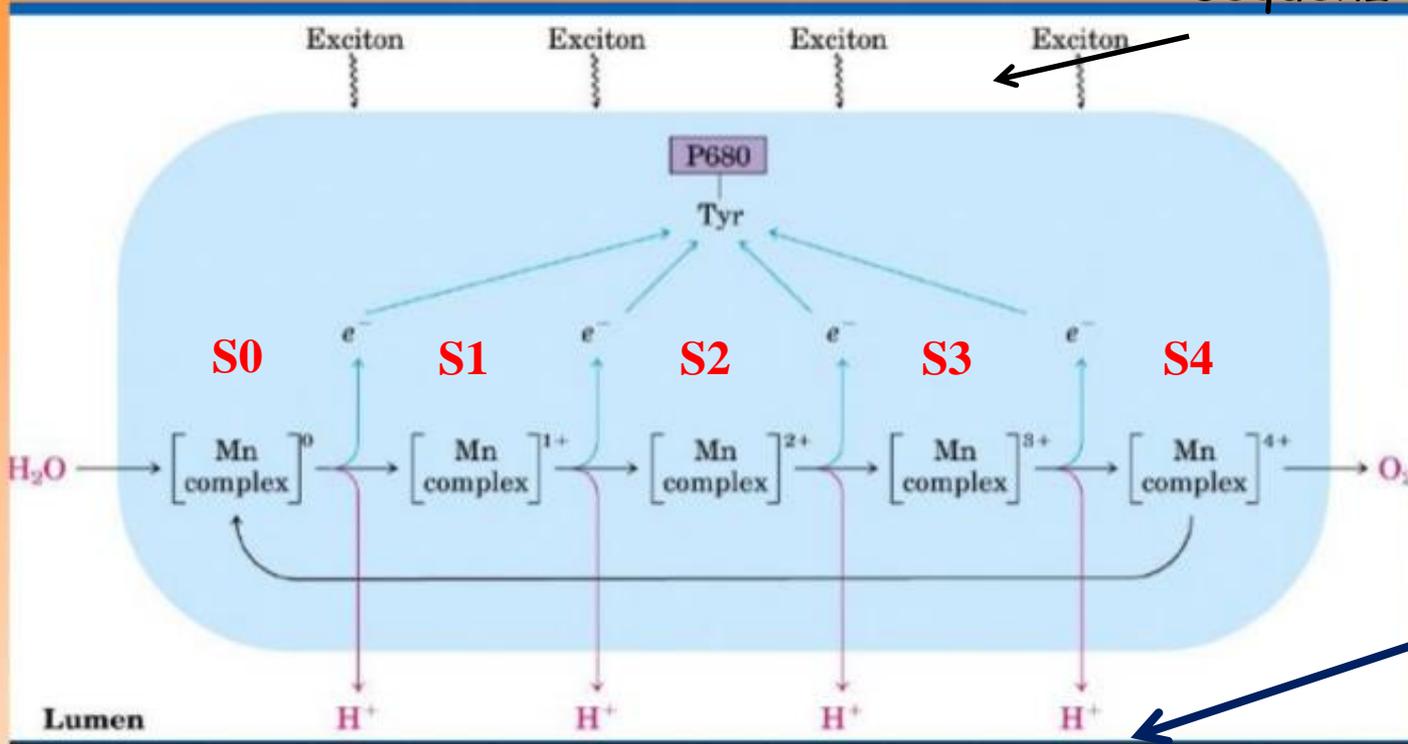
. un residuo di tirosina appartenente alla subunità D1 del PSII, chiamata **Tyr_Z**, che perde un elettrone ed un protone generando il radicale libero elettricamente neutro **•Tyr**.

. 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 S₀ allo stato S₄.



Il complesso evolvente ossigeno

Impulsi luminosi sequenziali



Dei 4 H⁺ ceduti :
2 servono per la
formazione di
PQH₂ e 2 H⁺
restano nel
lumen

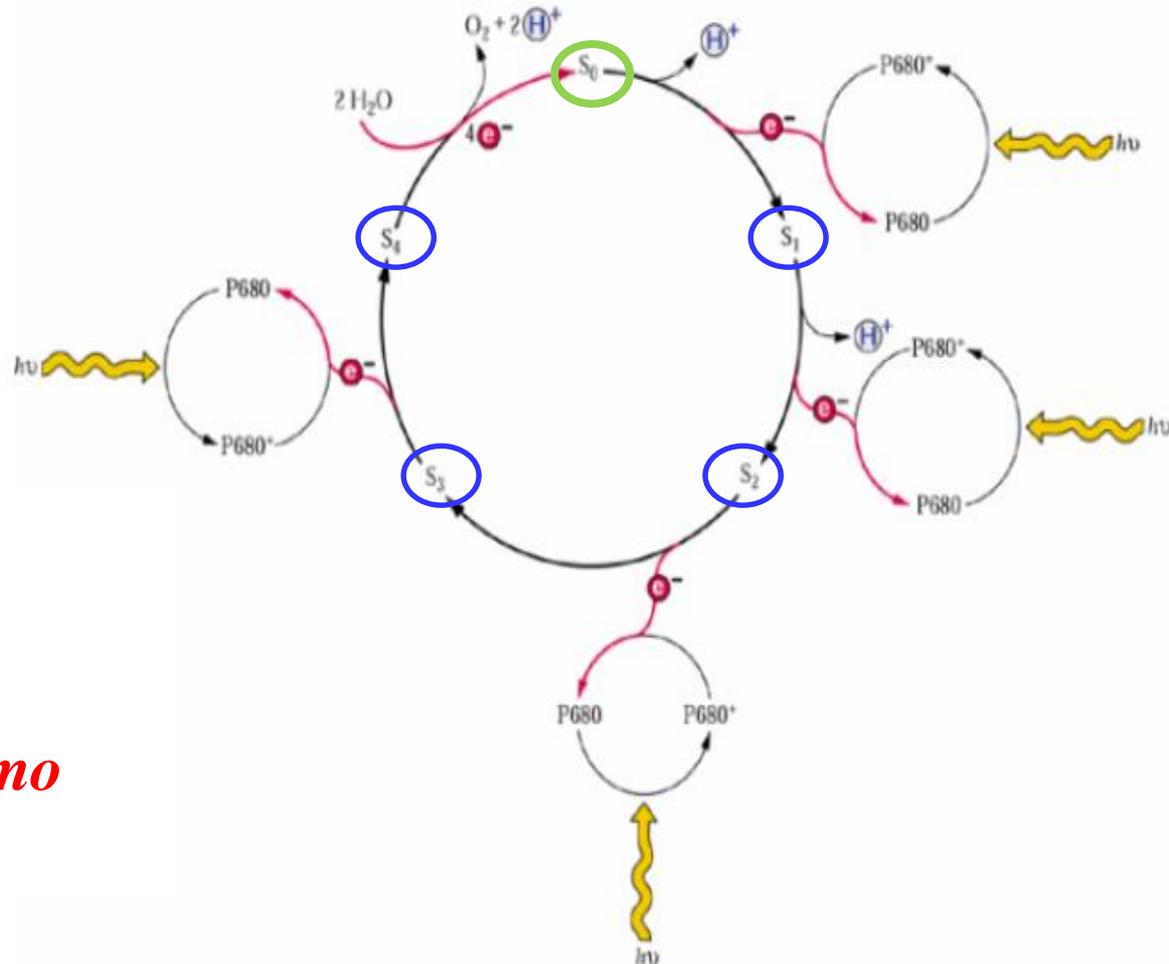
5 steps per la completa ossidazione di 2 mol. di H₂O e il trasferimento di 4 elettroni al P680⁺

Meccanismo dello stato S dell'OEC

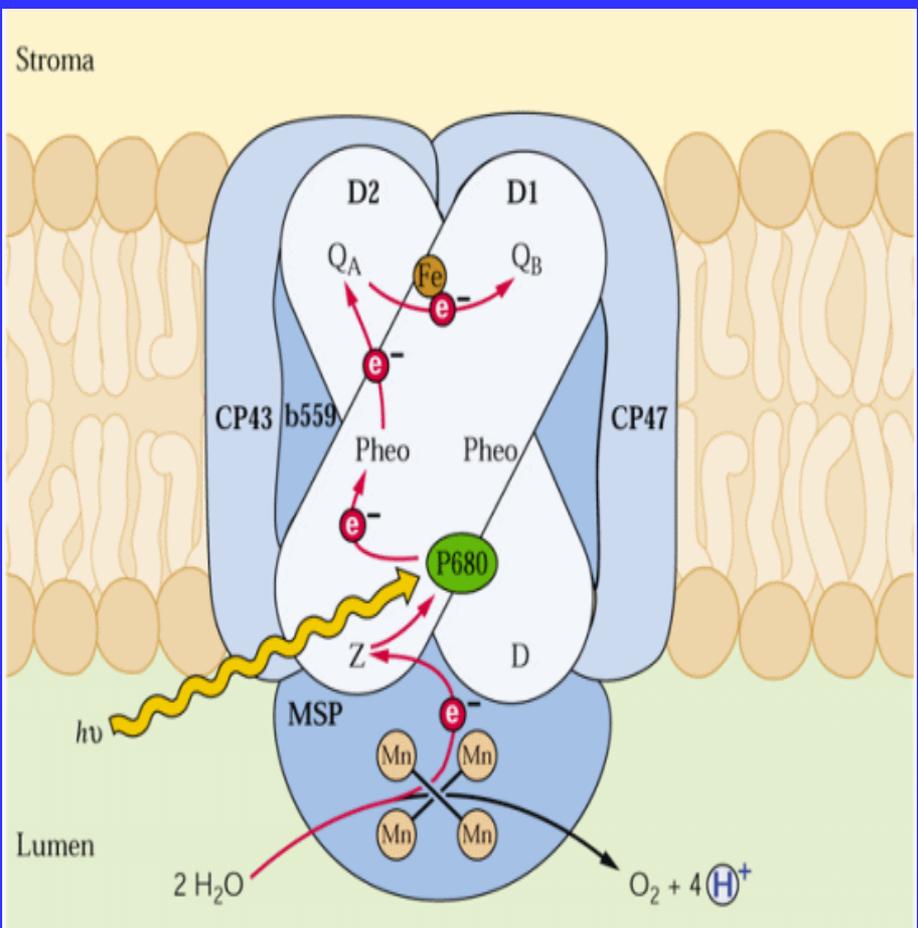
5 stati sempre più ossidati da S0 a S4

Gli impulsi luminosi fanno avanzare

il sistema fino allo stato più ossidato S4 che produce O₂ senza bisogno di luce e torna allo stato iniziale di ossidazione S0



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



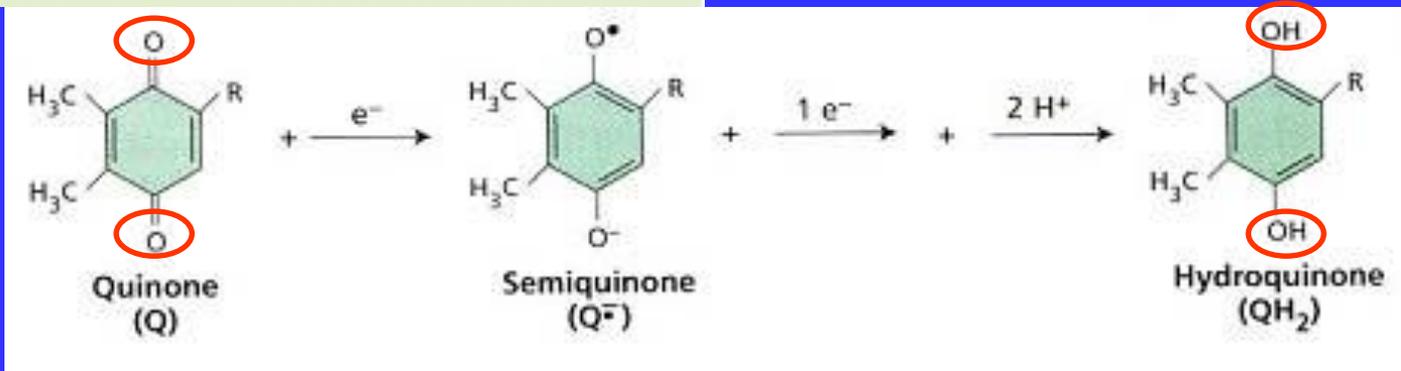
un I° elettrone è trasferito dalla feofitina a $Q_A \rightarrow Q_A^-$ (plastosemichinone)

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^-

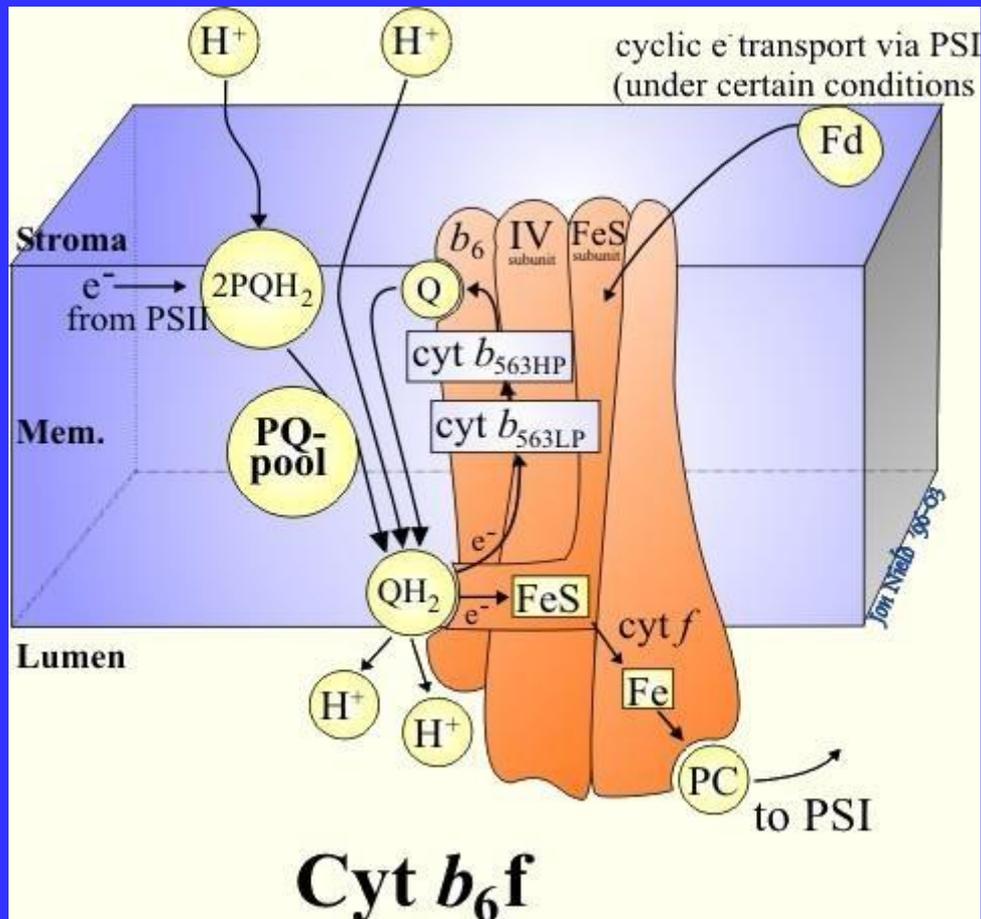
l'elettrone passa da Q_A^- a $Q_B^- \rightarrow Q_B^{2-}$

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



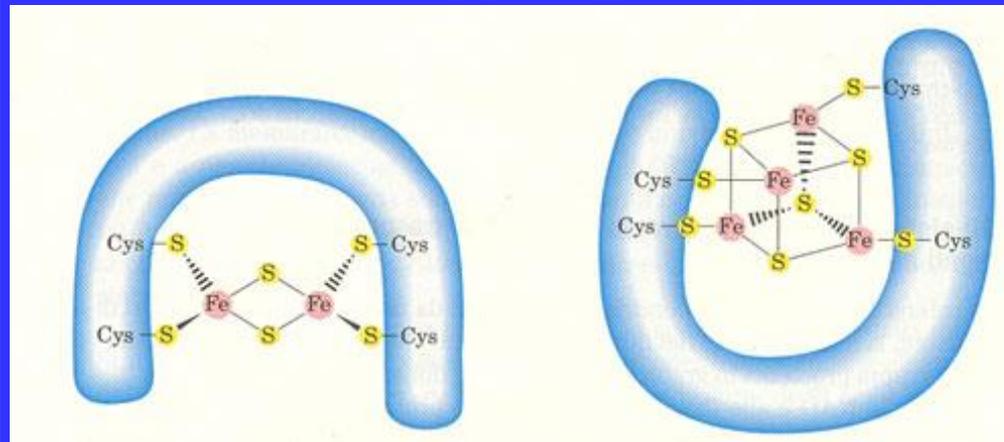
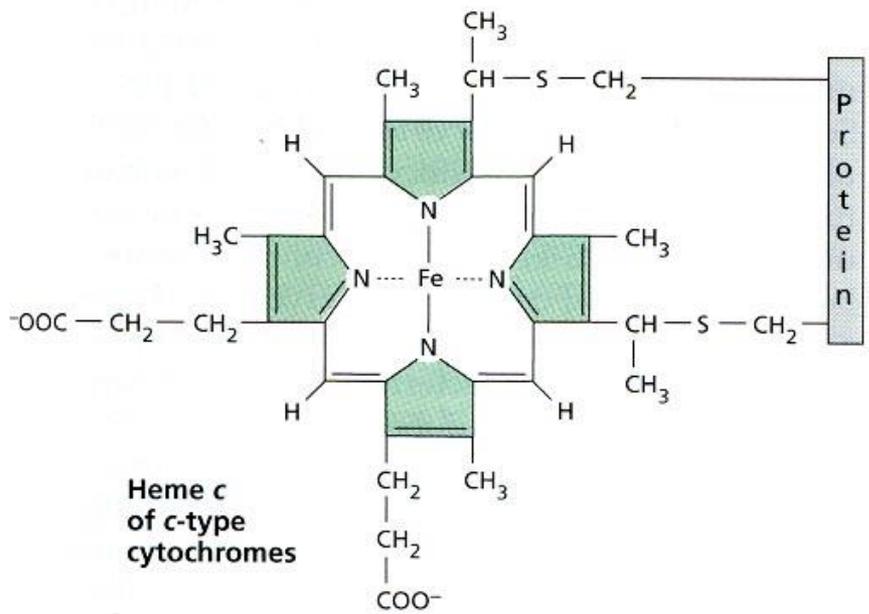
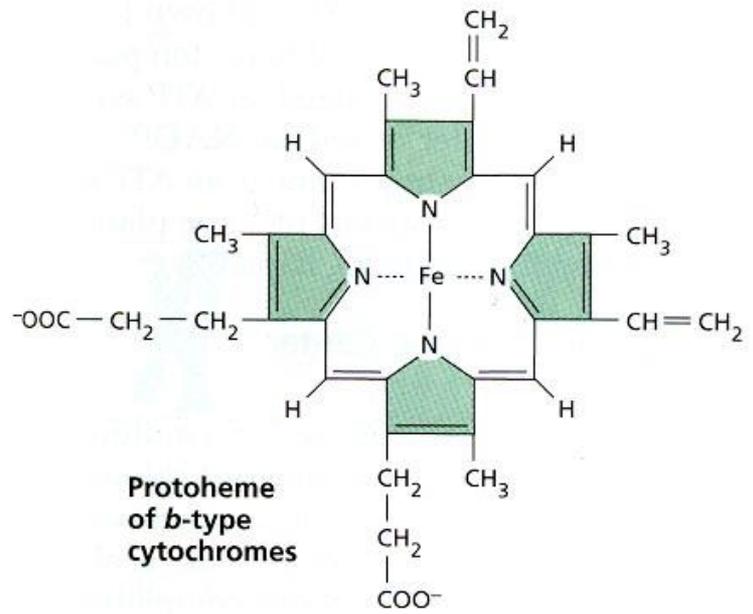
Plastochinone

CITOCROMO *b6f*



contiene 4 carriers di
elettroni:

1. **Citocromo di tipo b**
(cyt b_6 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

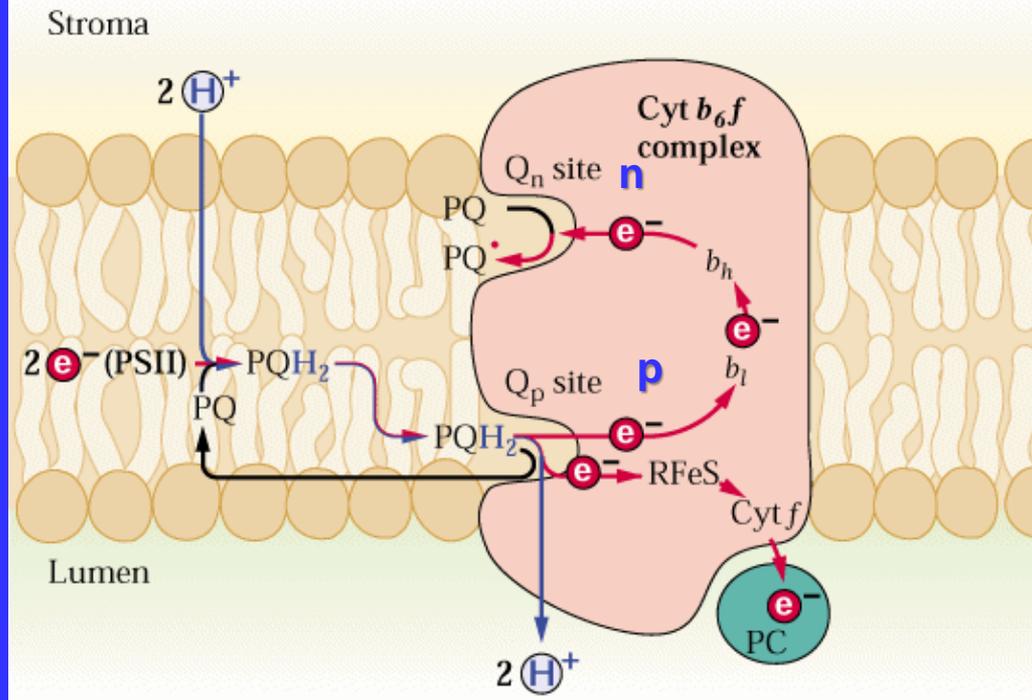
ossidazione plastochinone PQH₂

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:

Sito p

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

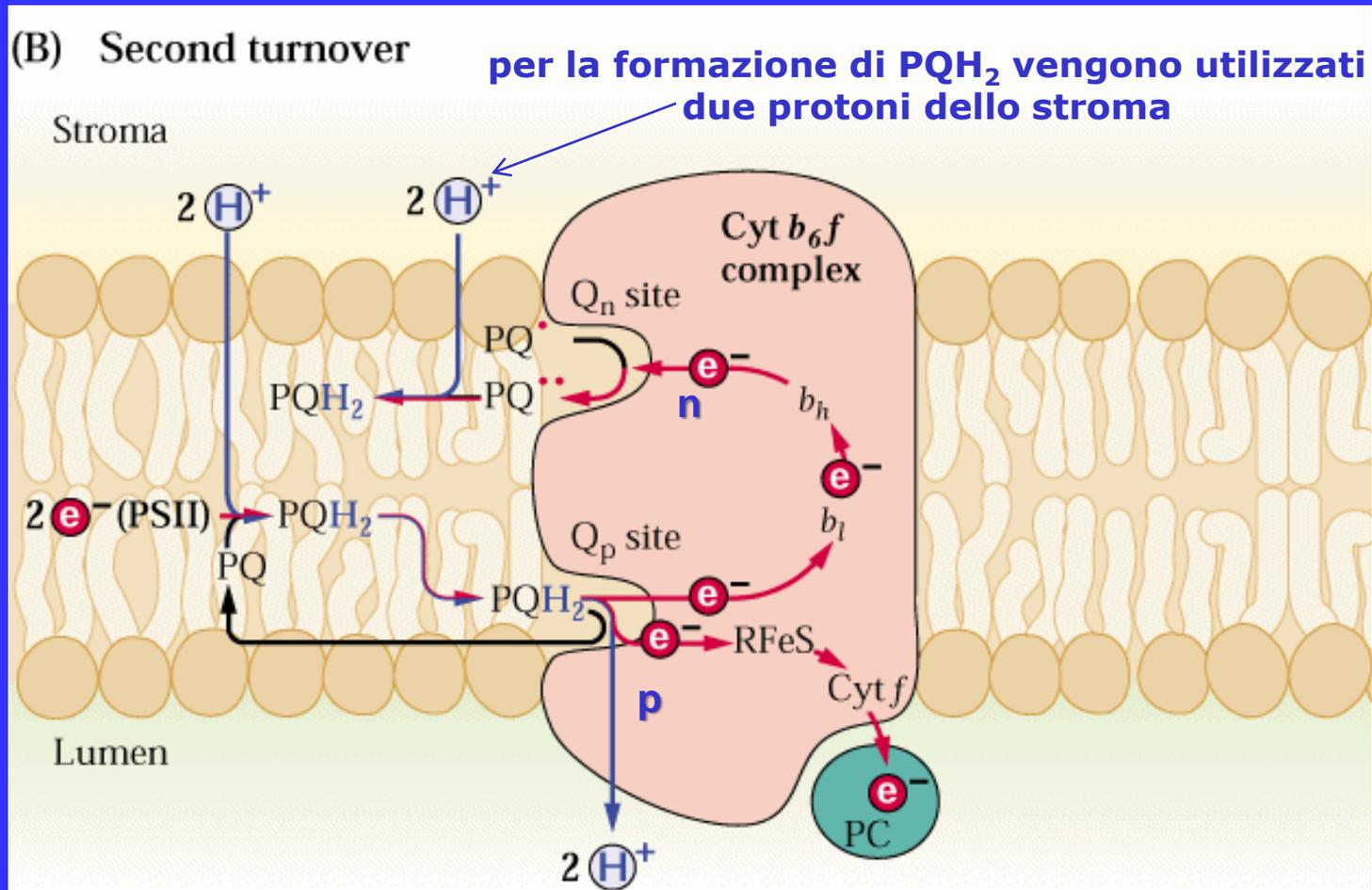
Sito n

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

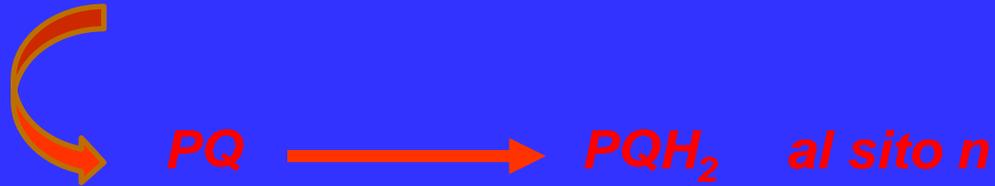
- **1 e⁻** va incontro ad un processo ciclico e aumenta di 2 il numero di H⁺
rispetto alla semplice sequenza lineare



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



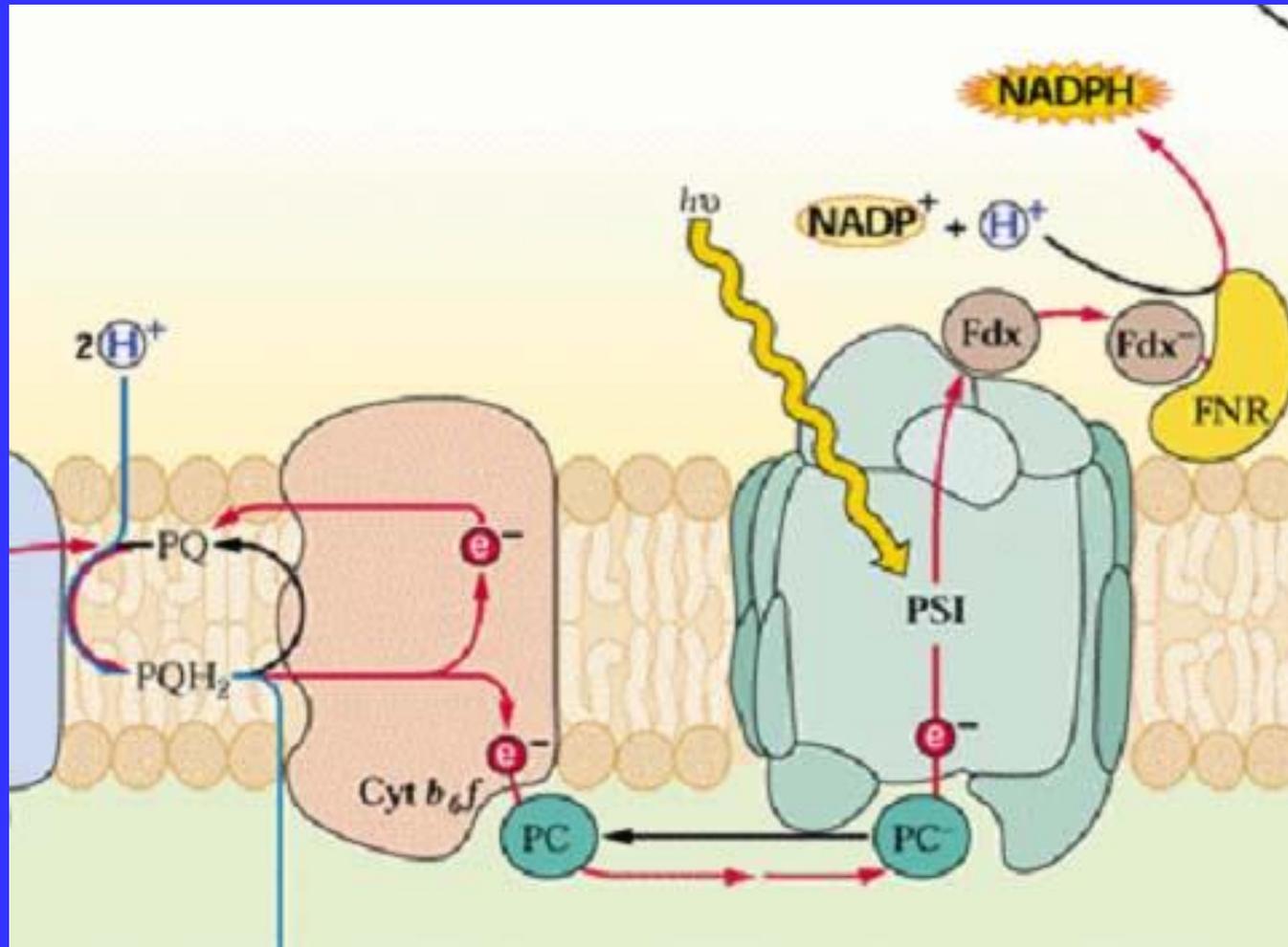
Generazione del potenziale elettrochimico :



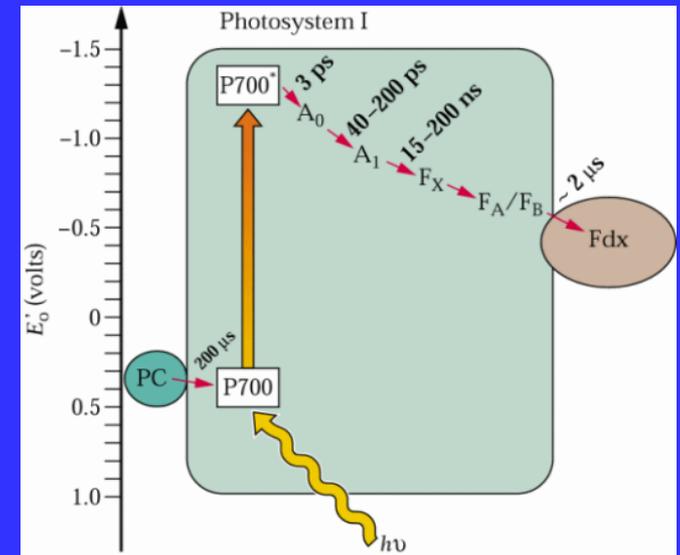
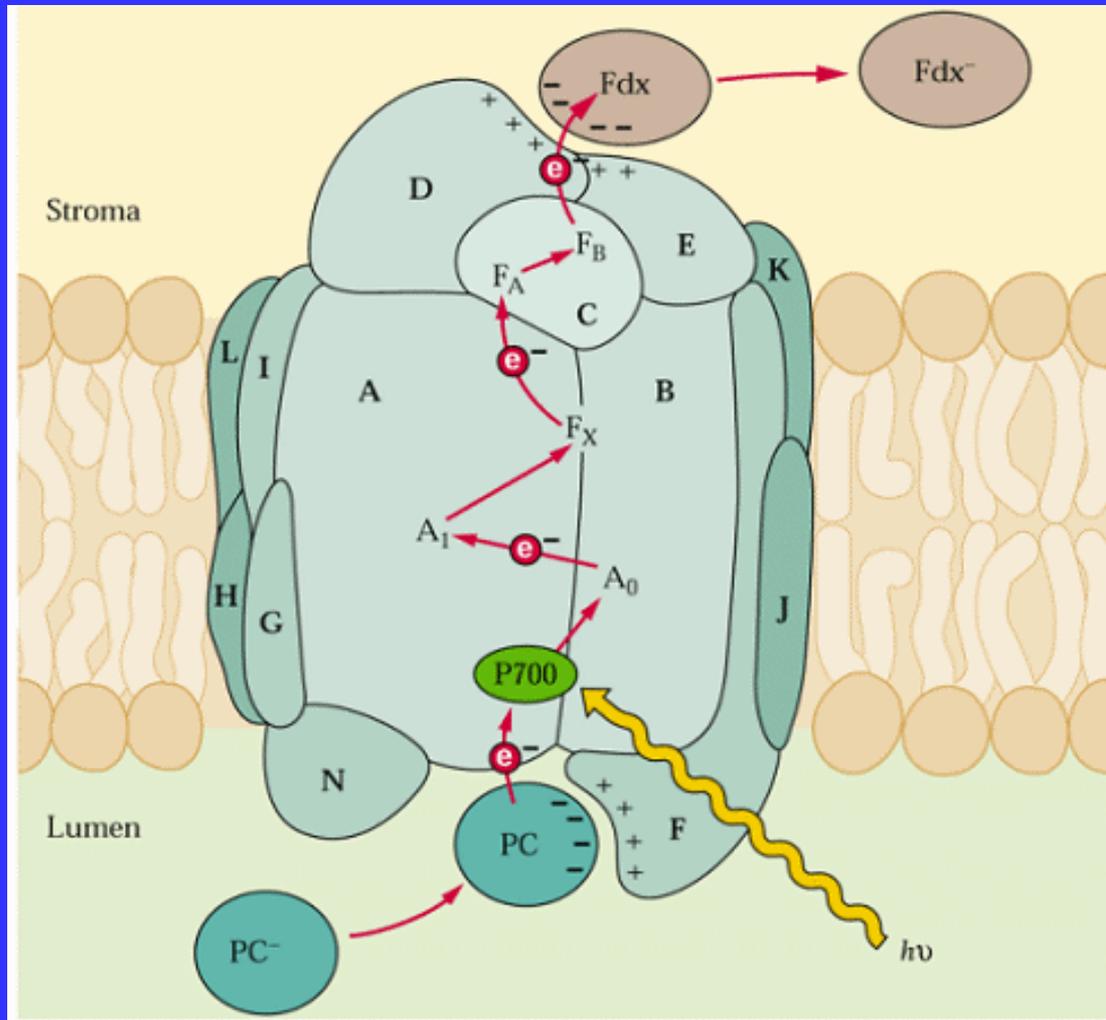
diversa concentrazione degli H⁺ sui 2 lati della membrana

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

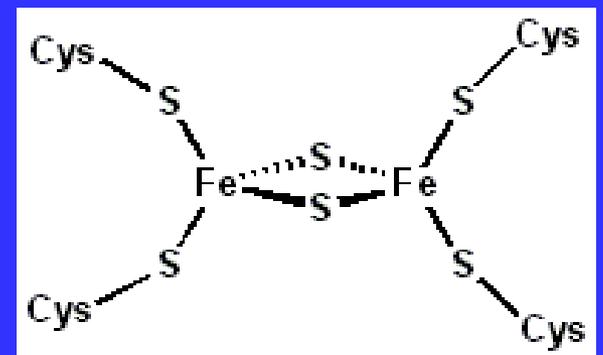
Dalla plastocianina al fotosistema I



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**

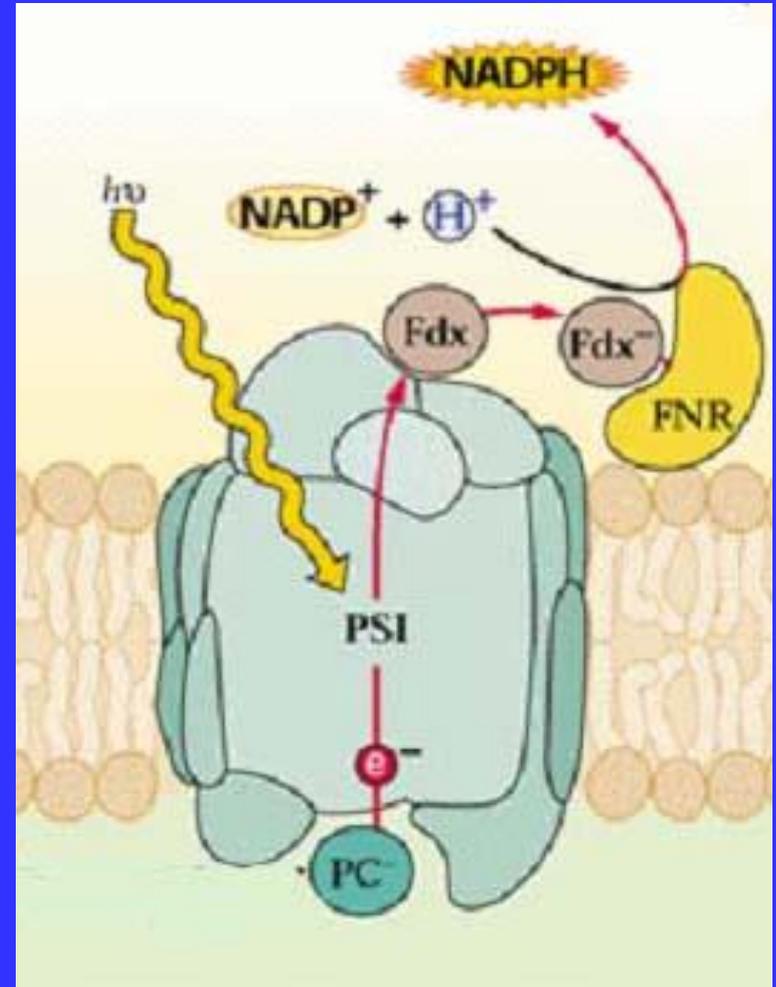
ferredossina- NADP^+ reduttasi

che trasferisce i due elettroni al NADP^+

durante la riduzione del

$\text{NADP}^+ \longrightarrow \text{NADPH}$

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**



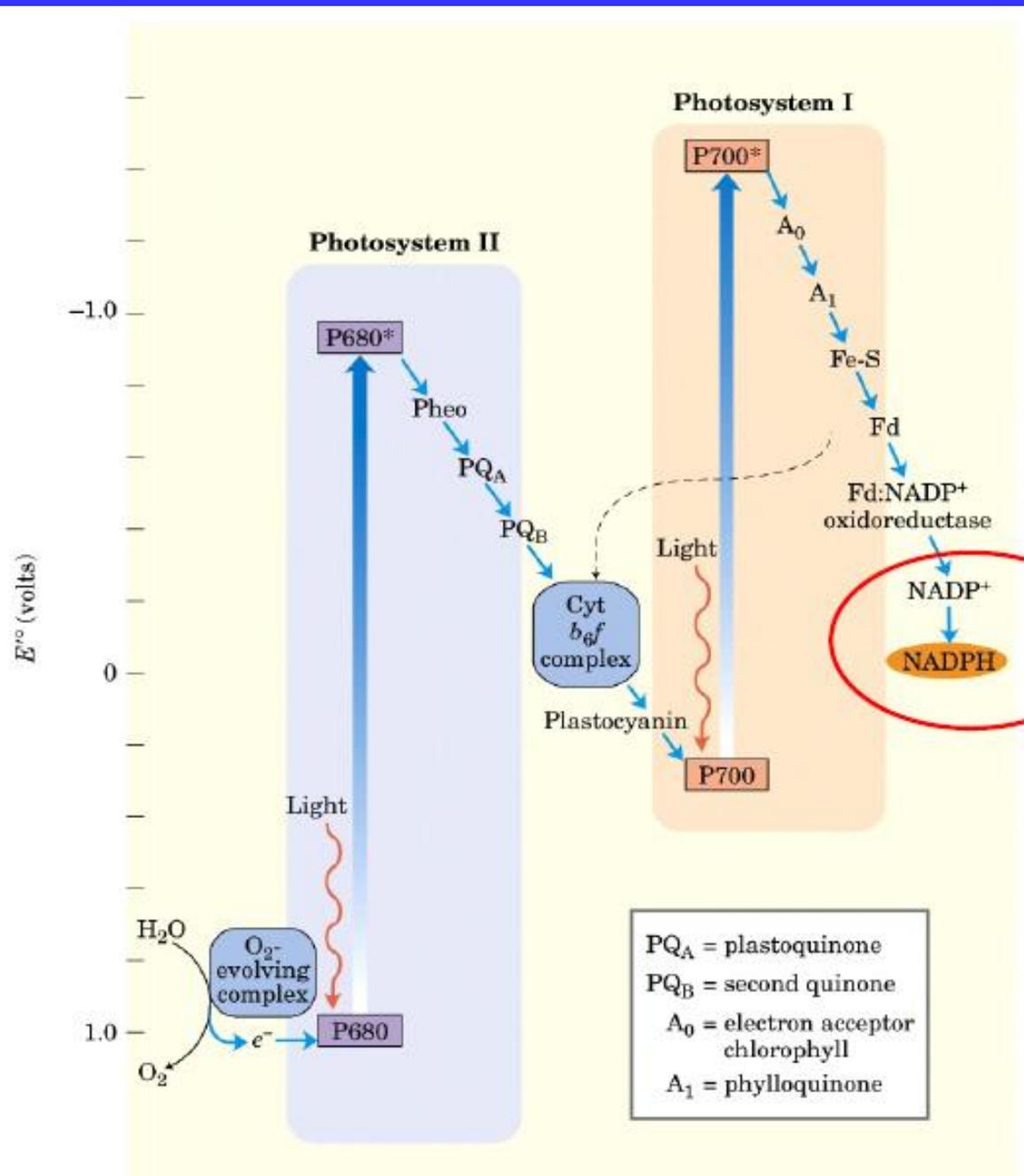
- 2 quanti di luce vengono assorbiti per il passaggio di 1 e⁻:

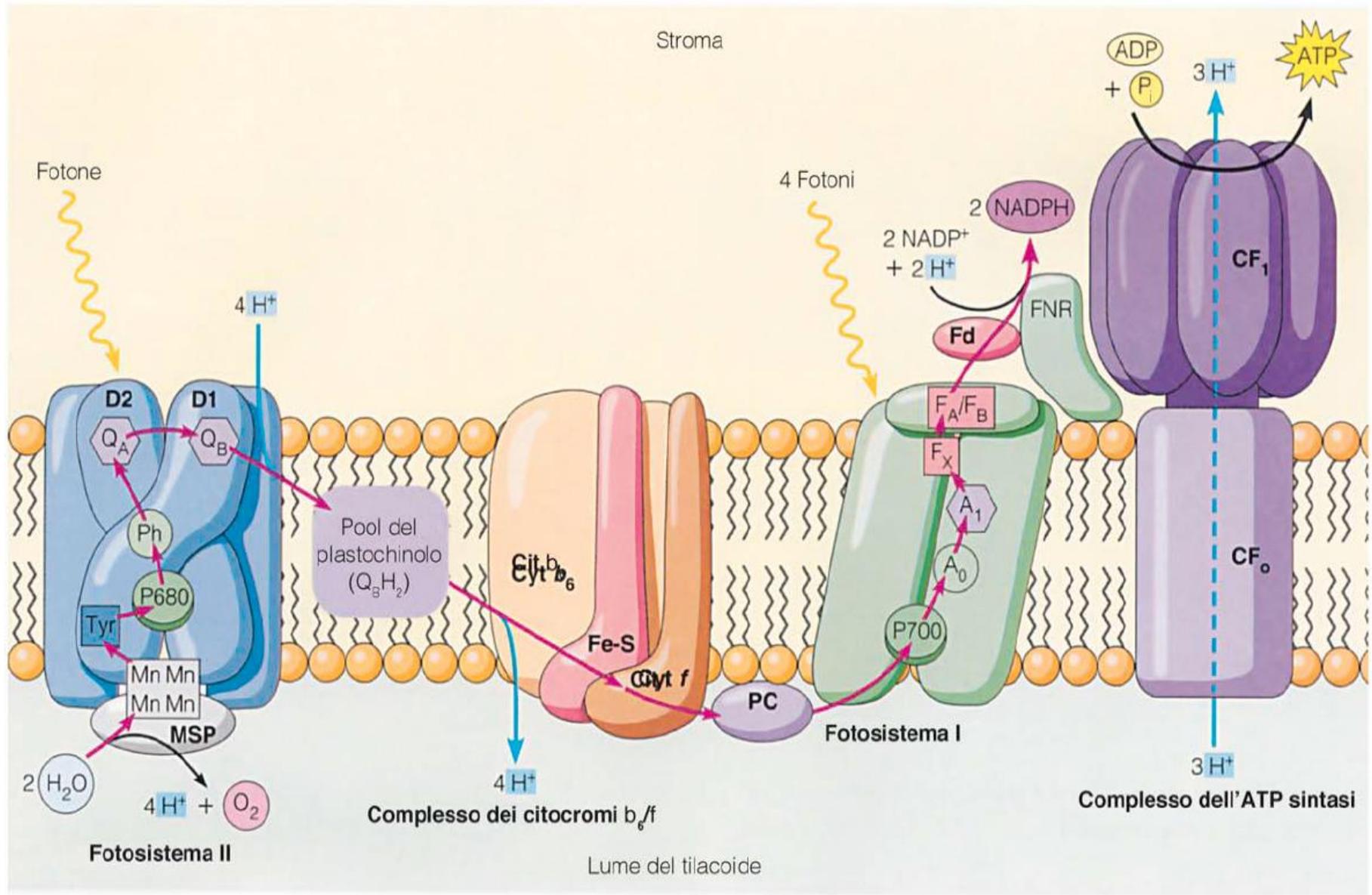
→ 1 quanto per ogni PS

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

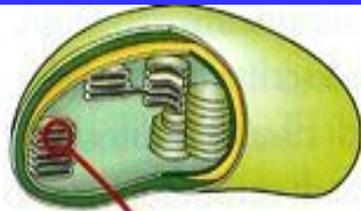
FOTOFOSFORILAZIONE

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

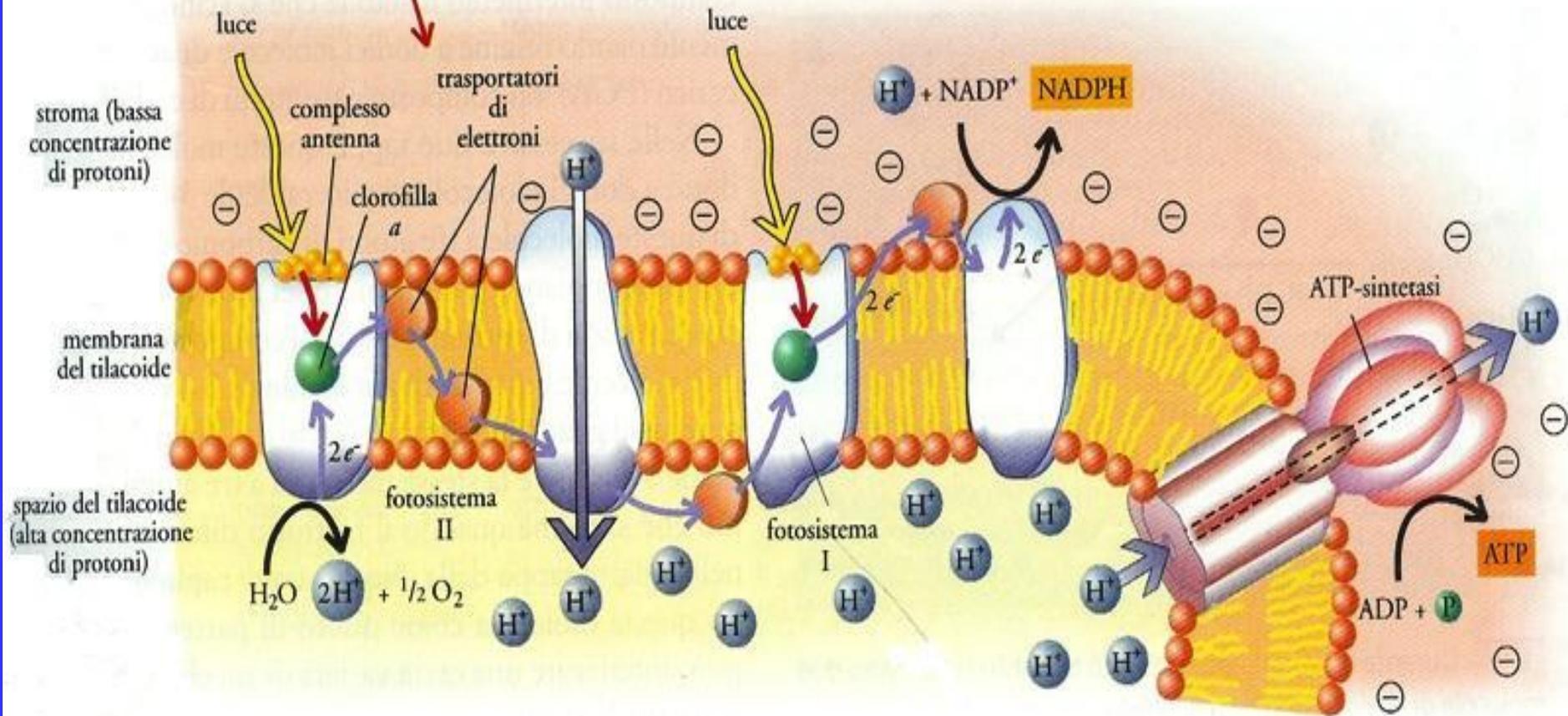
- Lo stroma diventa più alcalino
- Il lume diventa più acido

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

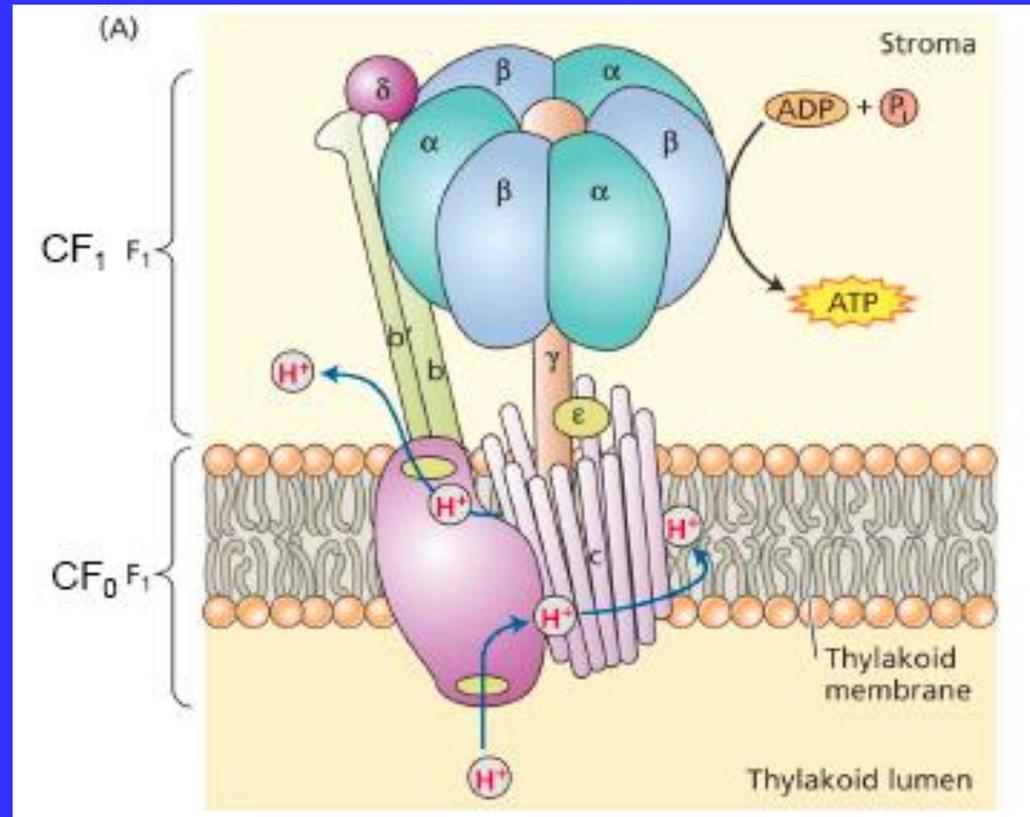
attraverso il quale passano gli H⁺

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

ATP-Sintetasi

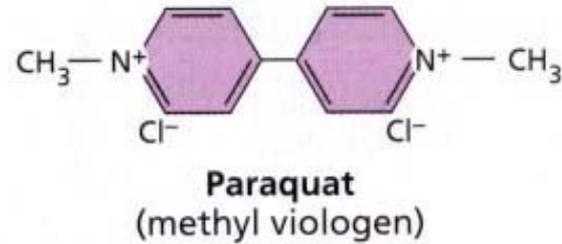


Legame tra ADP + Pi

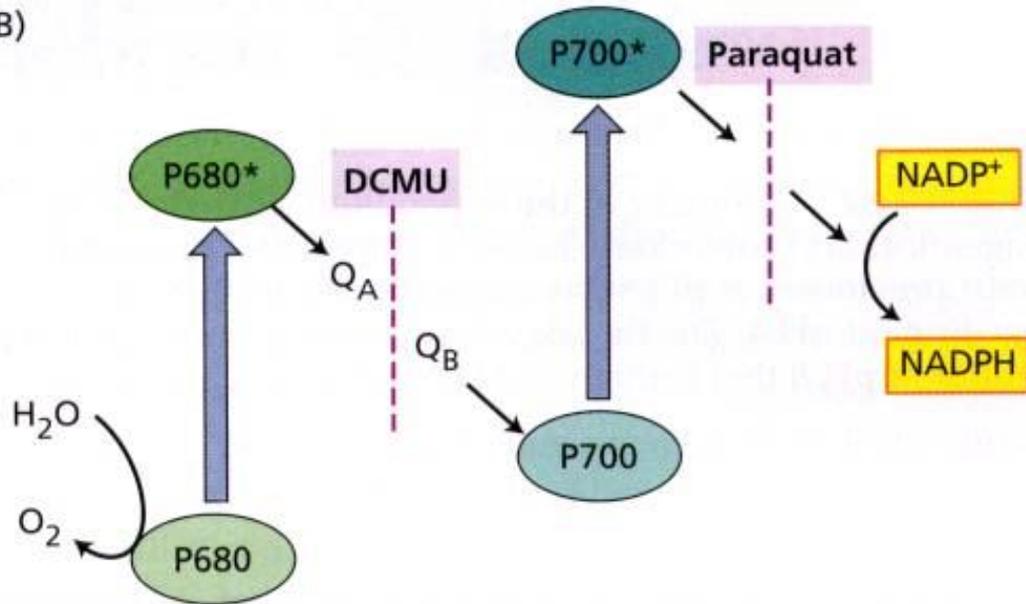


Alcuni erbicidi bloccano il trasporto fotosintetico degli elettroni

(A)



(B)



esiste anche una catena di *trasporto ciclico di elettroni*

Il PSI riduce la Fdx

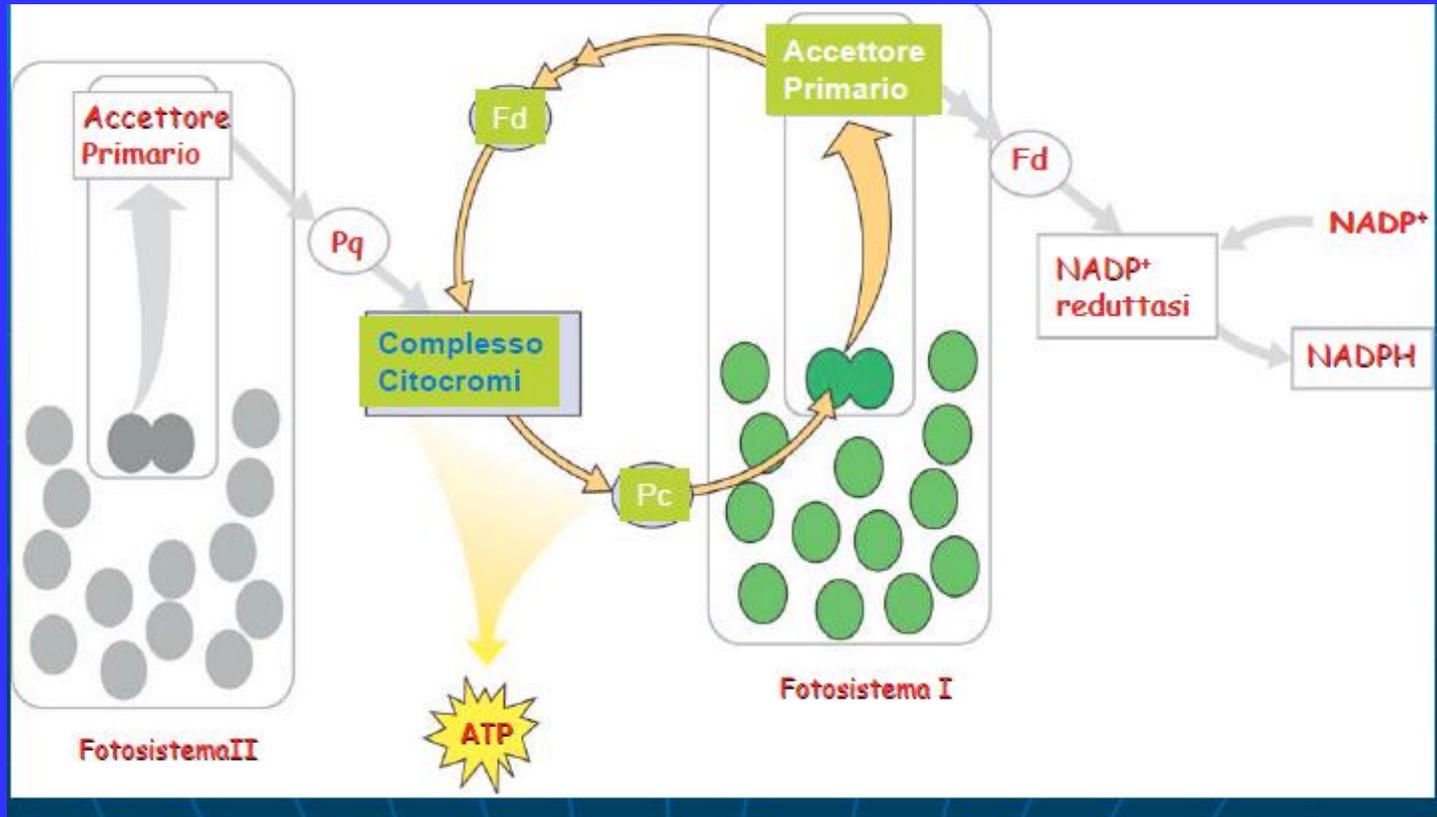
Fdx_{rid} riduce

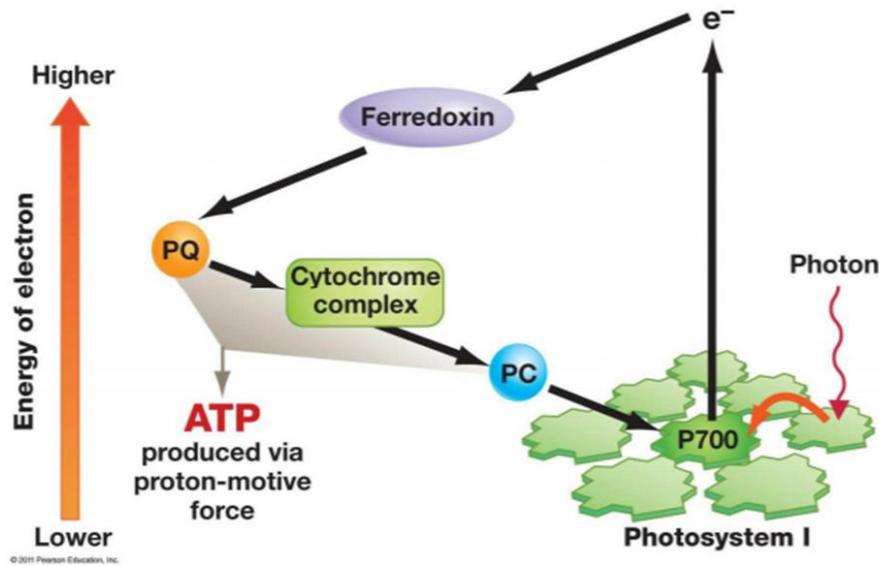
il PQ → PQH₂ del cit *b₆f* → SI ATP
NO NADPH

Non
servono e⁻
del PSII



il PSII non
funziona





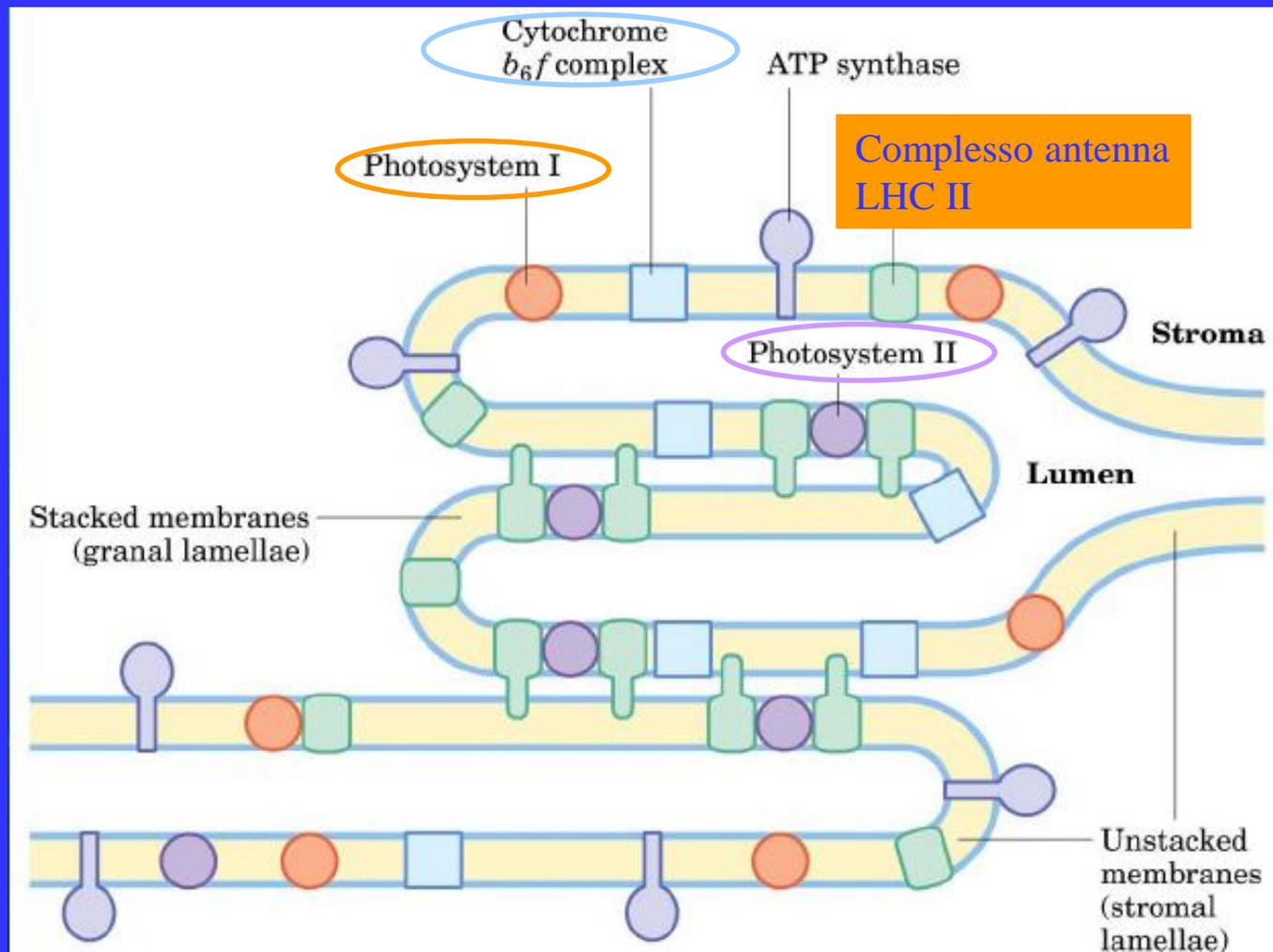
• è utilizzato solo il PSI e il PQ del complesso del cit B6F

In condizioni particolari:

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



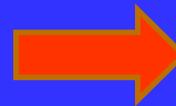
Nel caso in cui PQH_2 resti in forma ridotta :

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

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

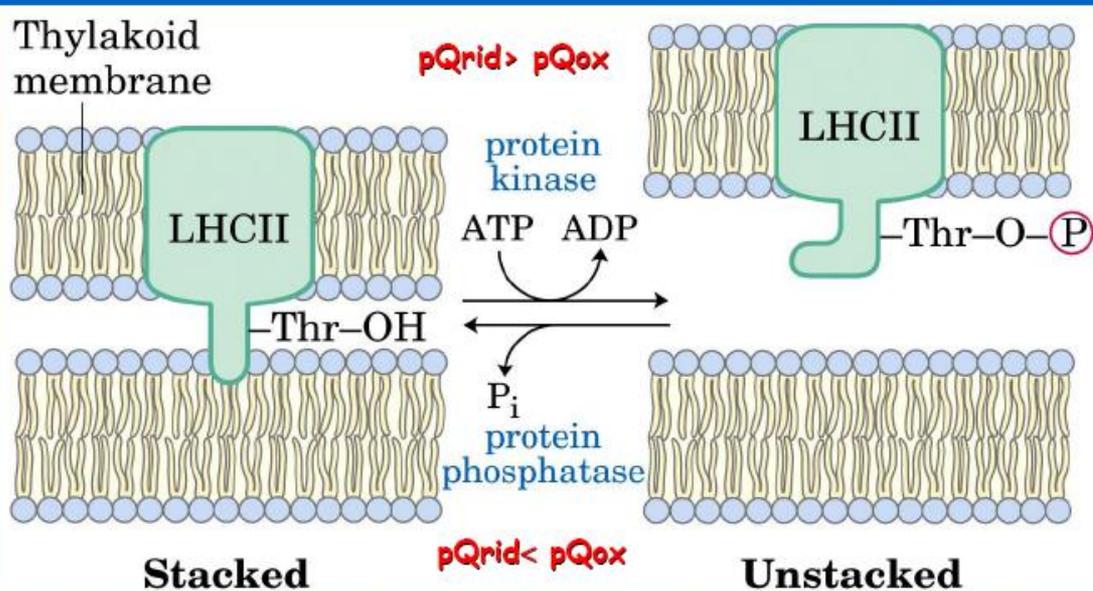
Attivazione della
proteina chinasi

Fosforilazione del
complesso antenna del PSII



Redistribuzione
dell'energia:

SPILL - OVER



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

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

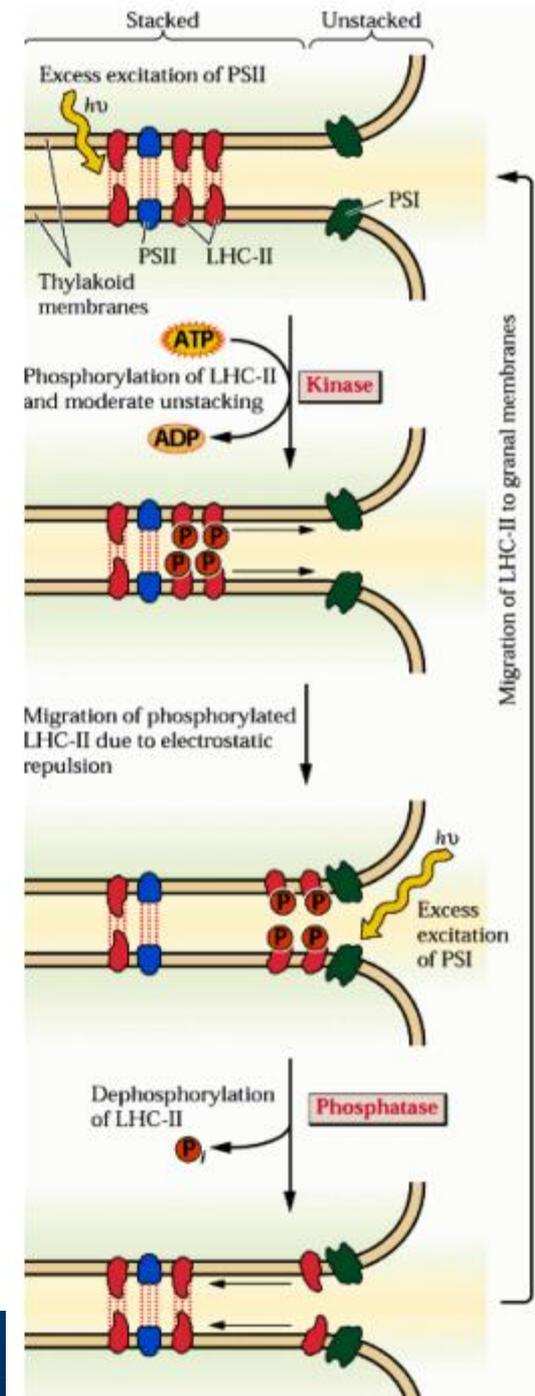
➔ l'attivazione del PS-I causa l'ossidazione di PQH₂

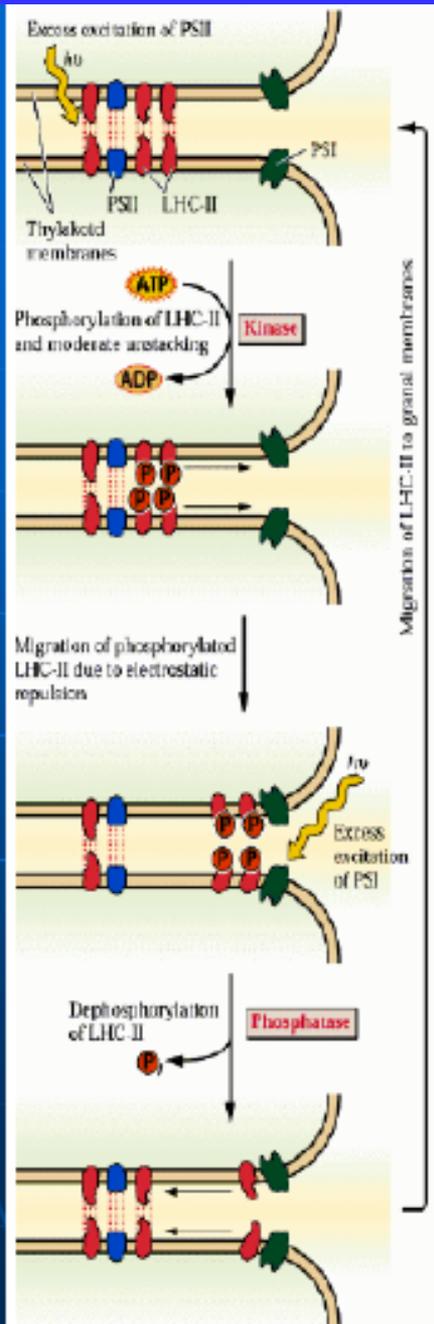
si attiva una fosfatasi

LHC-II si defosforila

LHC-II migra verso il PS-II

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