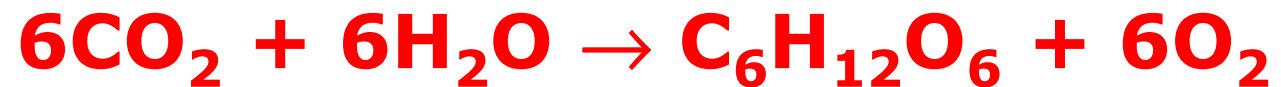
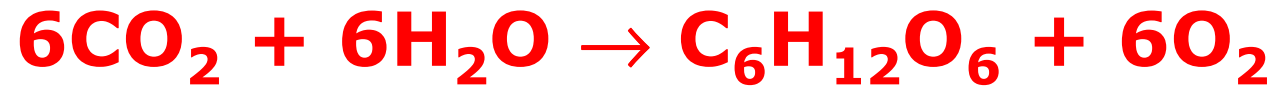




FOTOSINTESI

utilizzo energia della luce da parte delle piante, alghe e procarioti per sintetizzare composti organici





$$K = 10^{-500}$$

necessari 10 fotoni per mol di CO_2

se $\lambda = 680 \text{ nm} \rightarrow 1760 \text{ kJ}$

$\Delta G^0 = +467 \text{ kJ} \rightarrow \text{efficienza conversione} = 27\%$

Organismi fotoautotrofi



(a) Pianta



(b) Alga pluricellulare



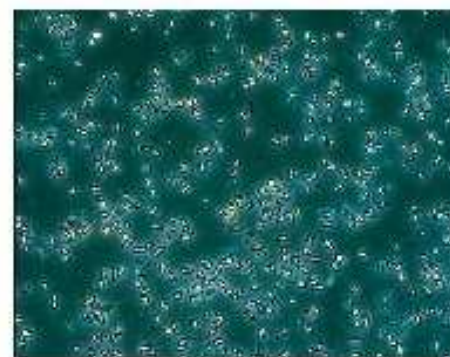
(c) Protista unicellulare

5 μm



(d) Cianobatteri

20 μm



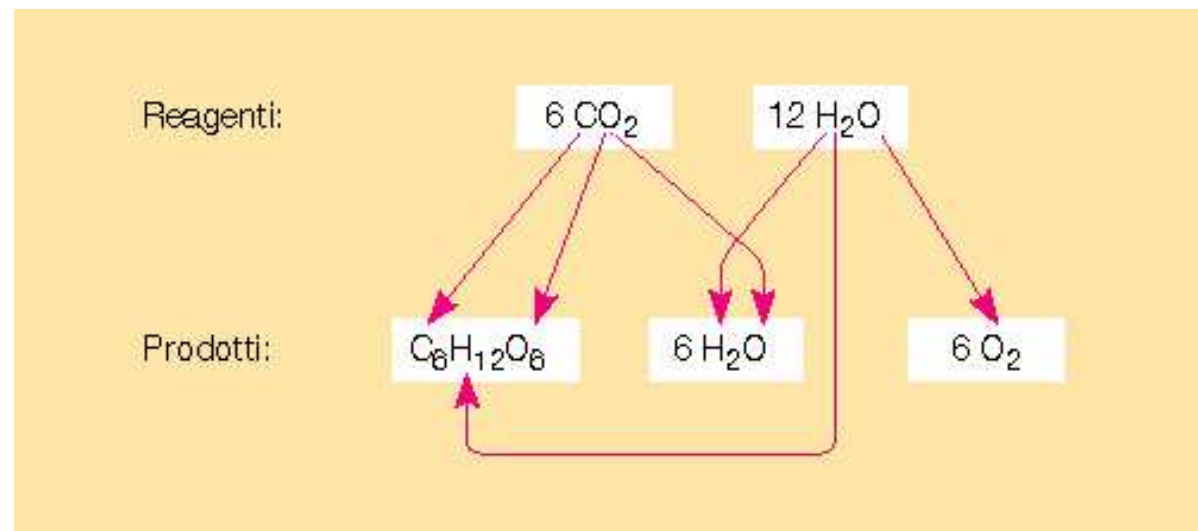
(e) Batteri porporini dello zolfo

25 μm

La fotosintesi è un processo redox

L'O₂ emesso dalle piante è fornito dall'**H₂O** e non dalla CO₂

Nei cloroplasti avviene la decomposizione dell'acqua





esiste anche una fotosintesi anossigenica
(solfobatteri)

Processo divisibile in due fasi:

➤ **Reazioni alla luce**

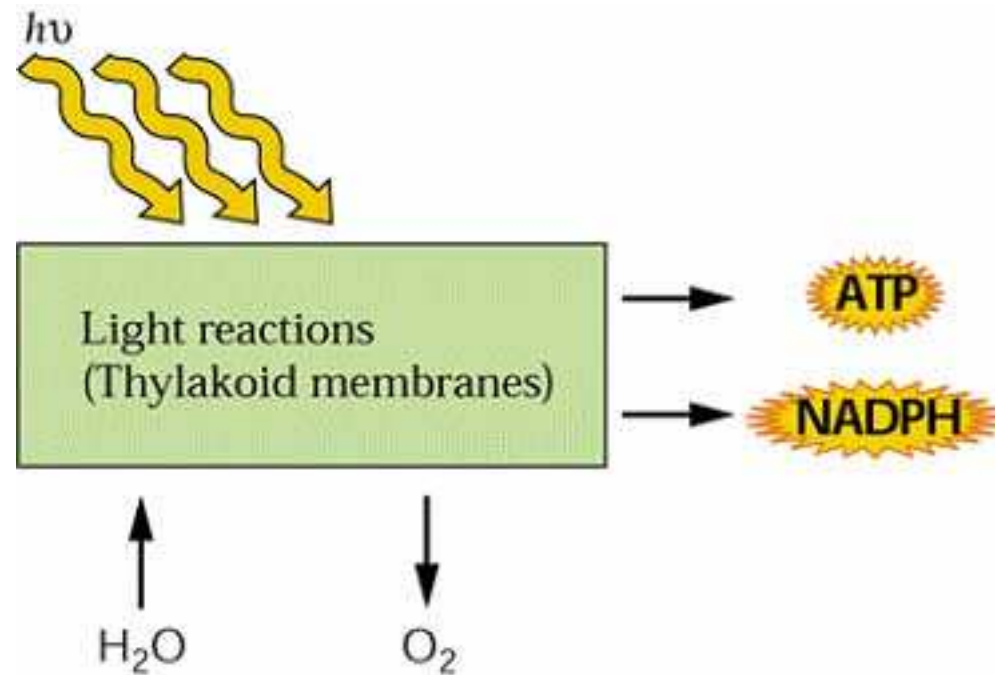
➤ **Reazioni al buio**

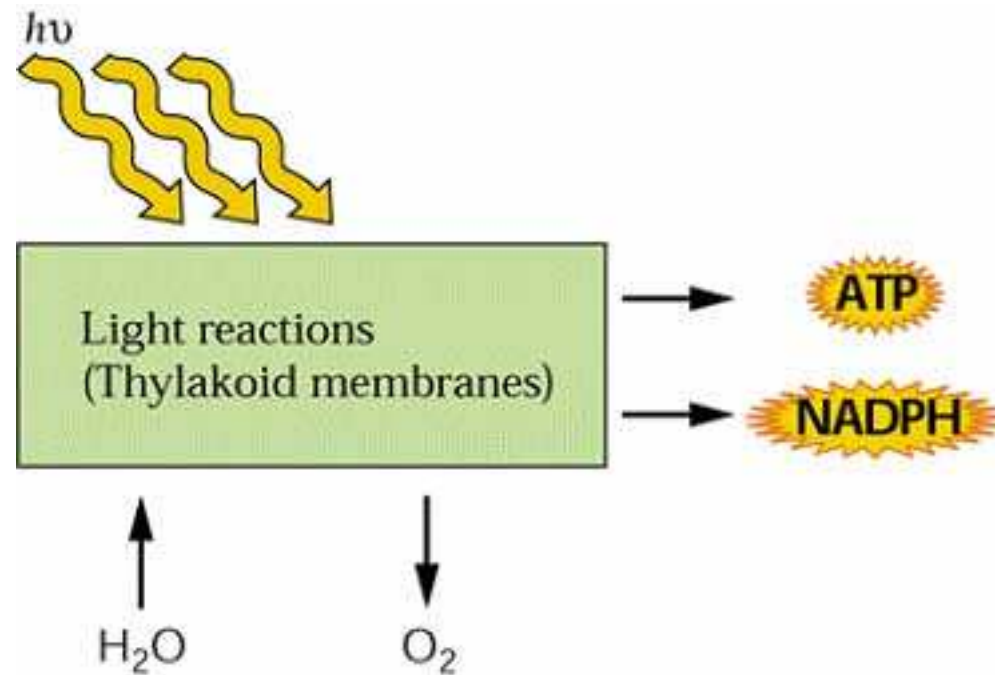
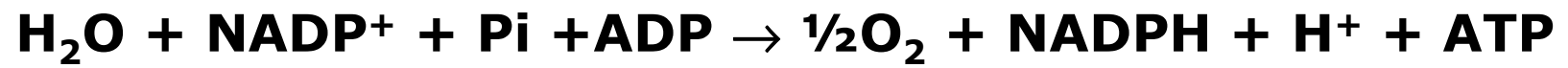
Reazioni alla luce

captazione energia della luce



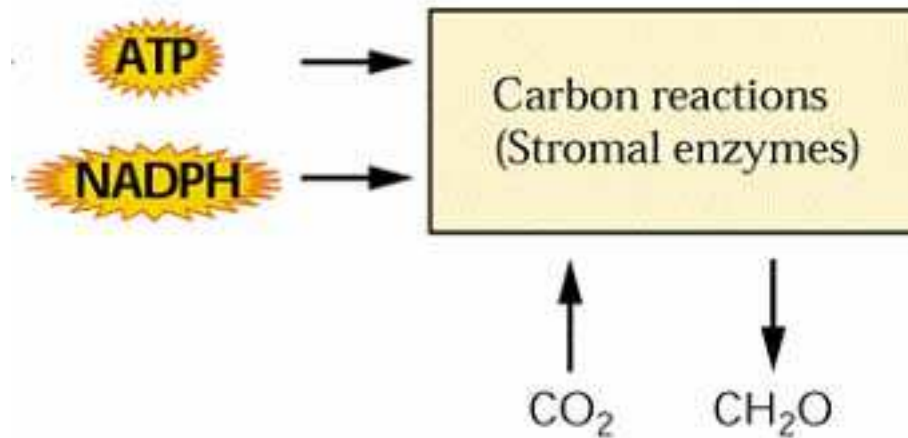
produzione ATP e NADPH

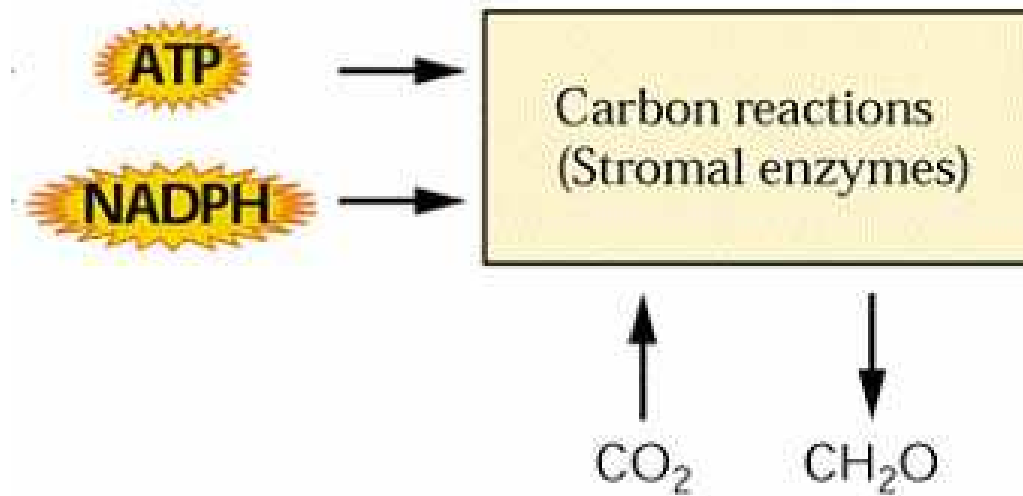
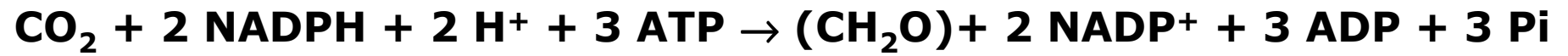




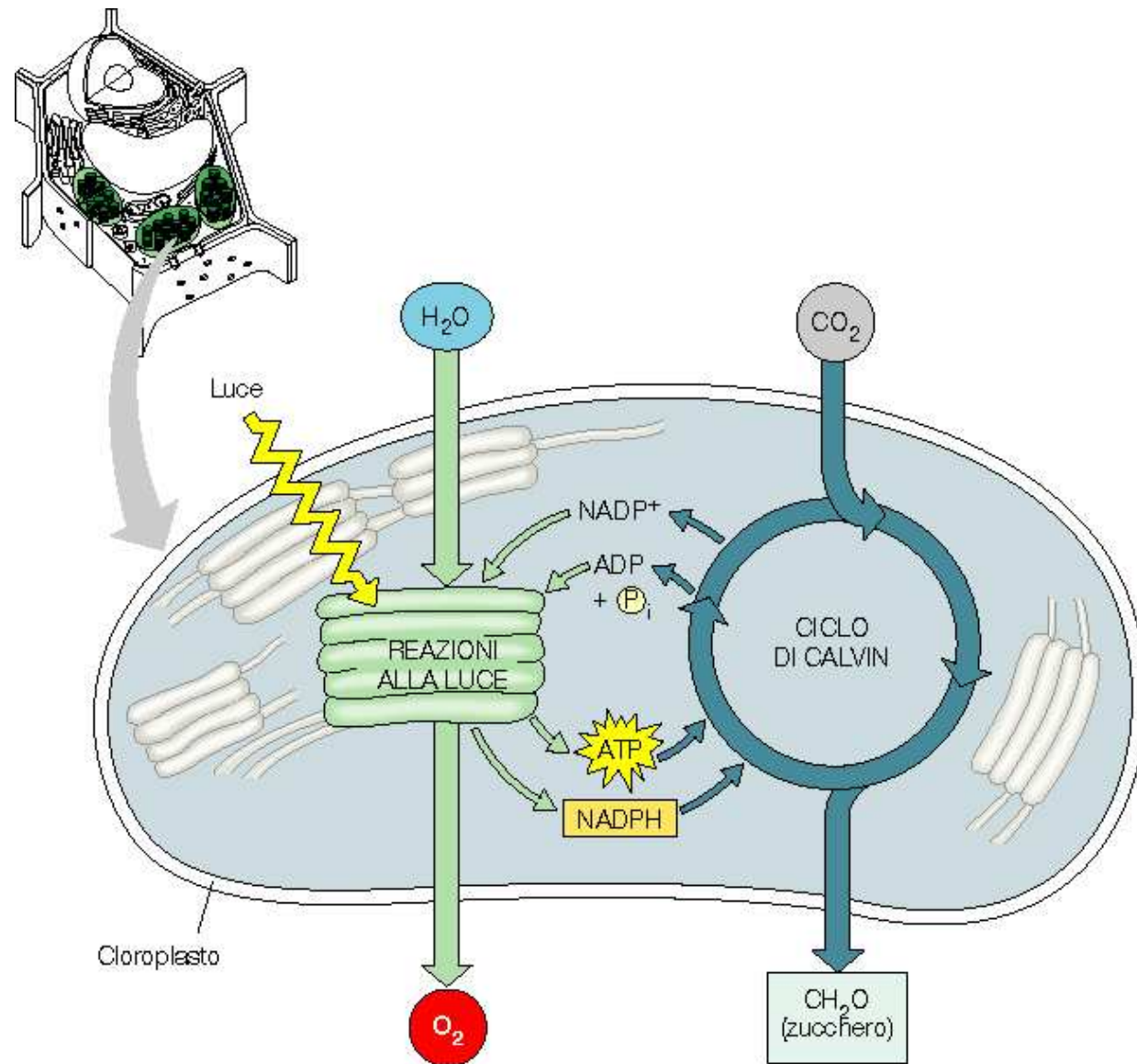
Reazioni al buio (ciclo di Calvin)

utilizzo NADPH e ATP per la riduzione CO_2 e la sintesi di zuccheri

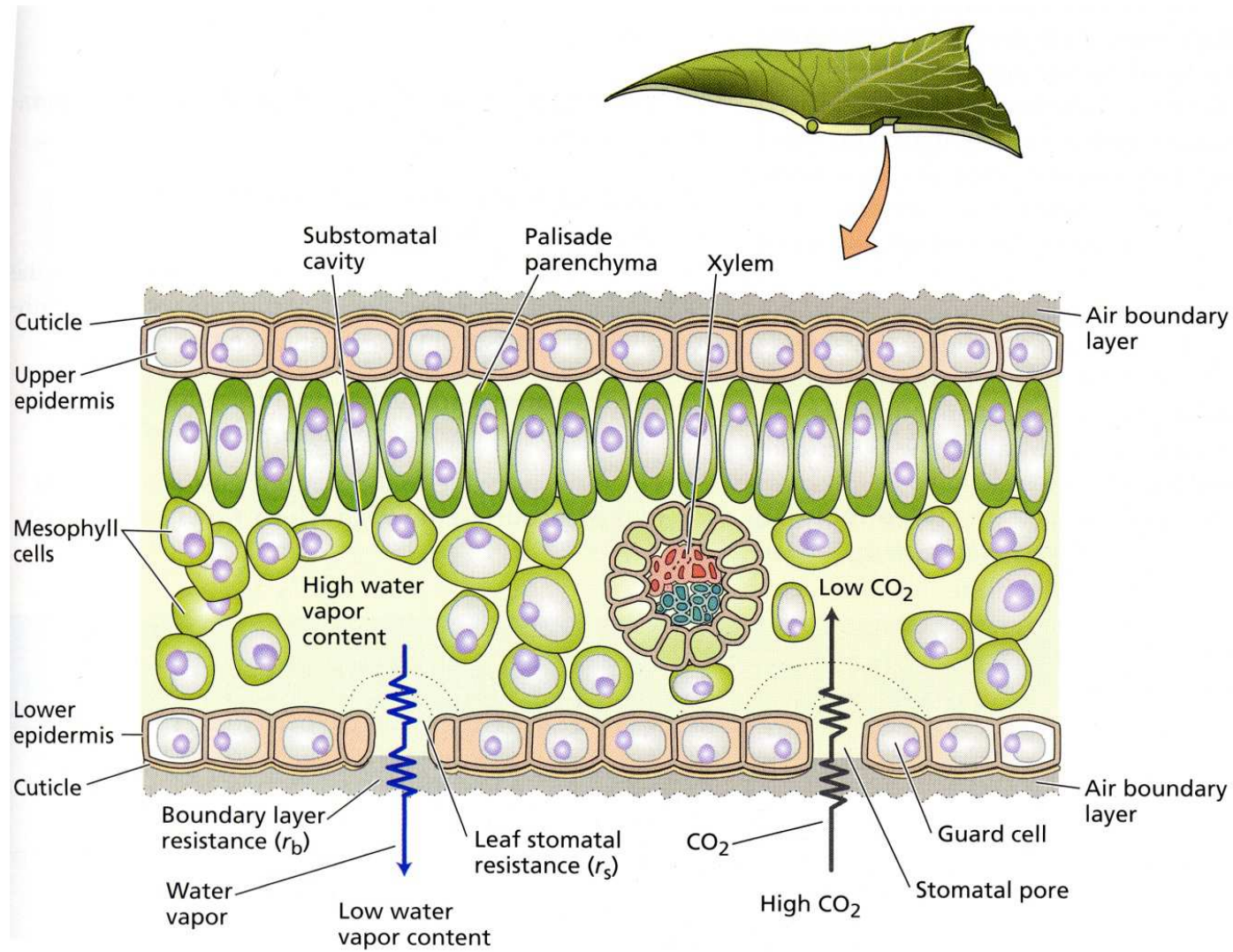


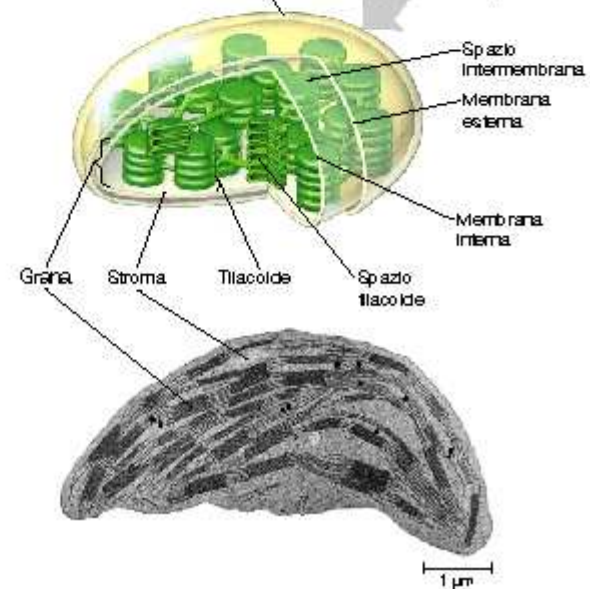
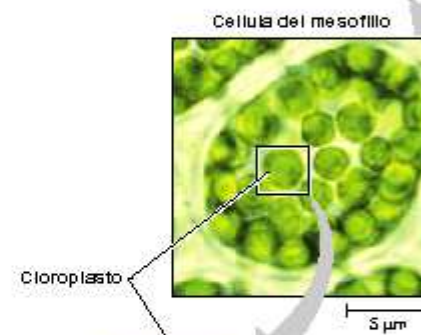
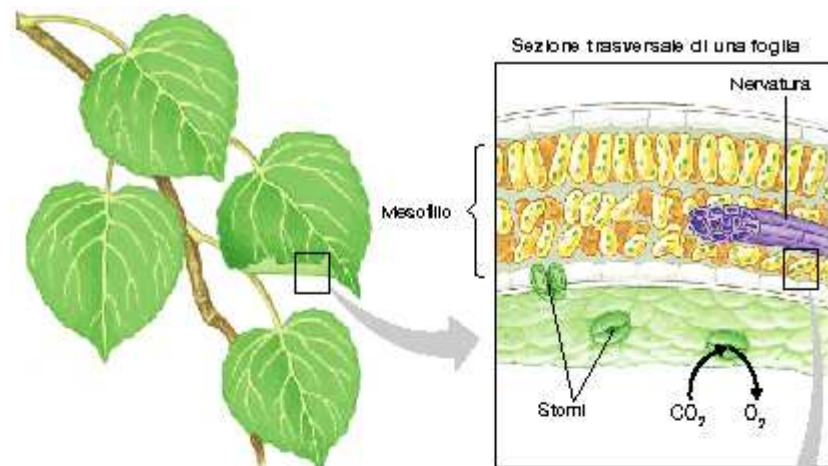


Le due fasi nel Cloroplasto sono strettamente associate

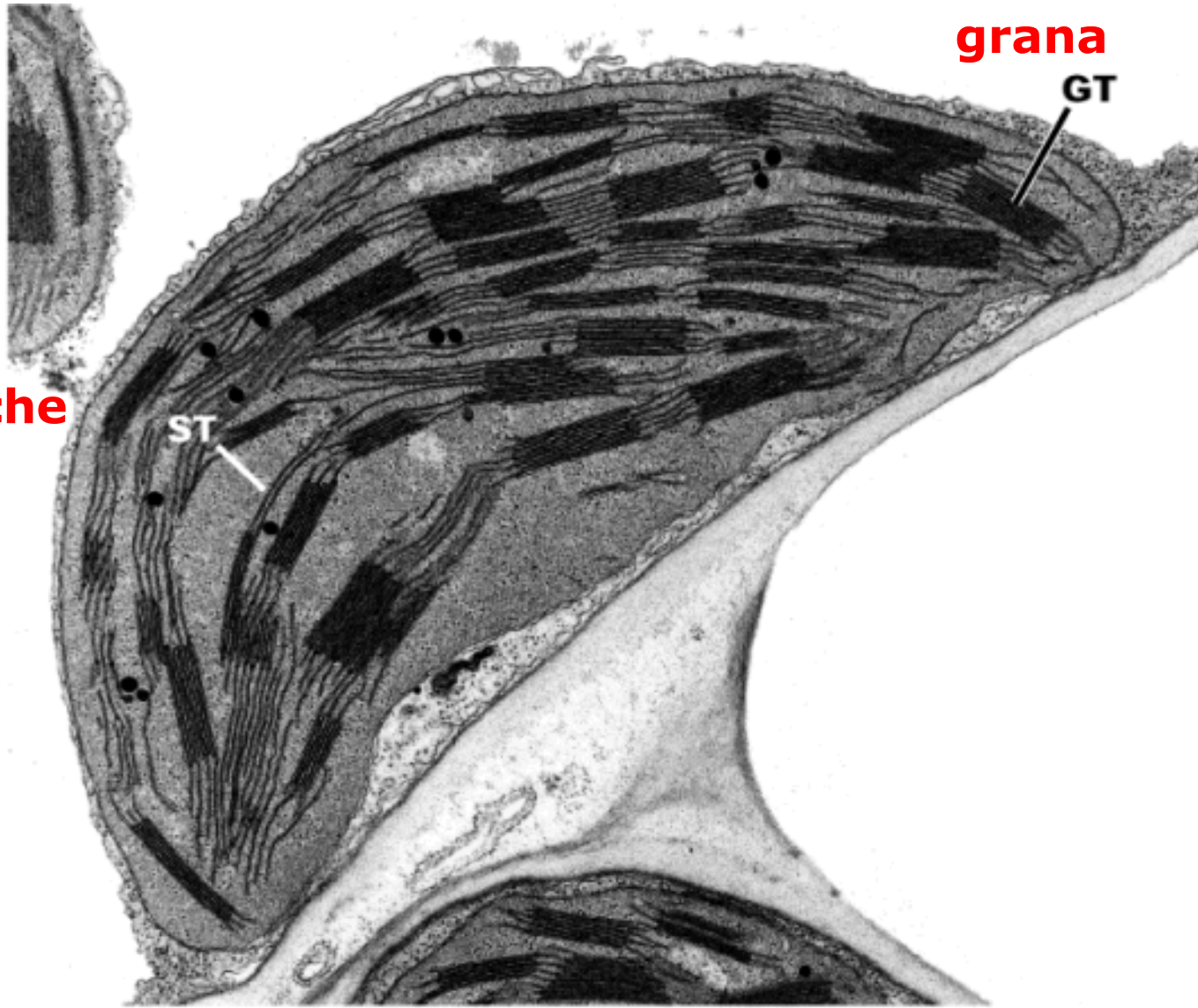


Mesofillo fogliare





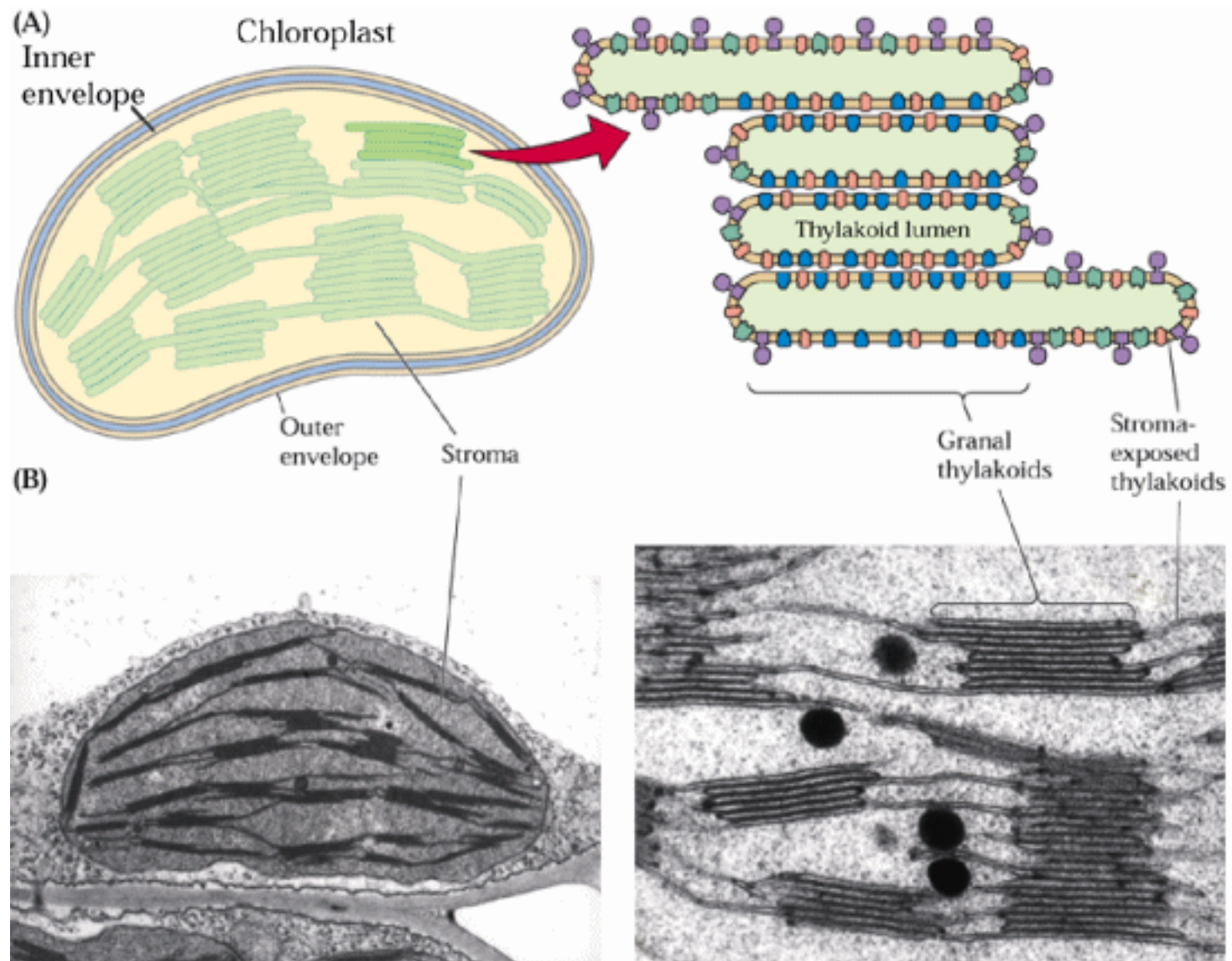
**Lamelle
stromatiche**



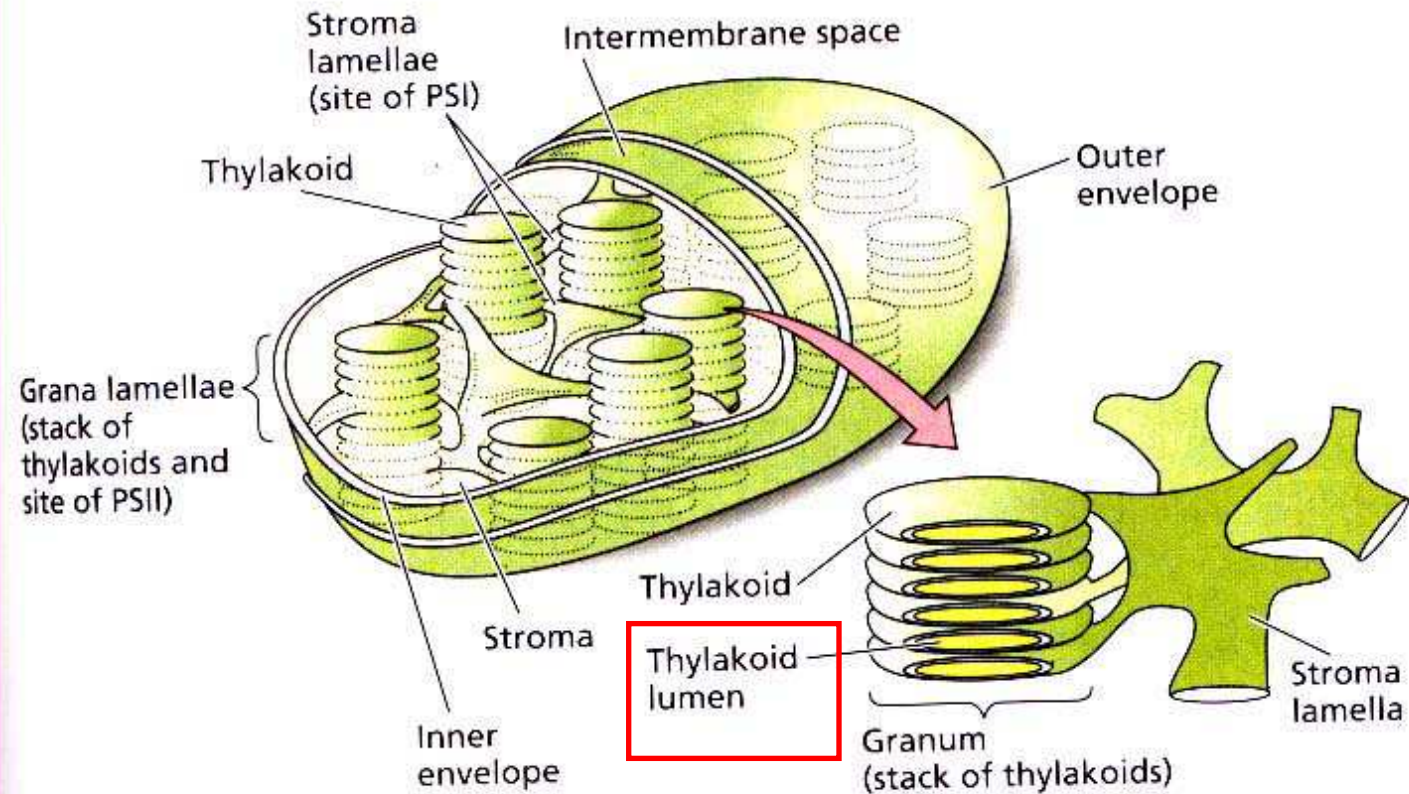
**Lamelle dei
grana**

GT

ST



Sistema di endomembrane del Cloroplasto

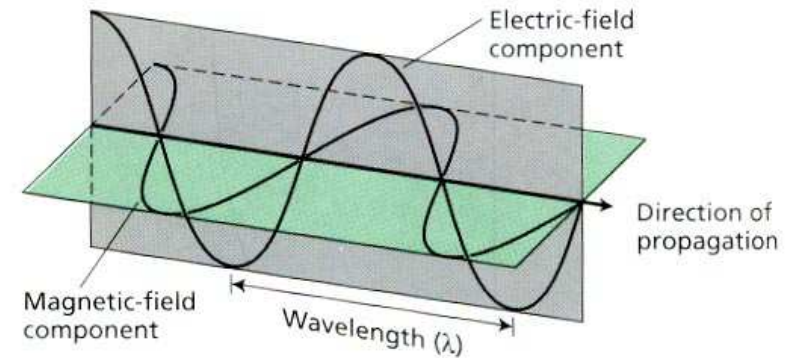


La fonte di energia è la radiazione solare

luce

**onda
elettromagnetica**

particella



$$\lambda = c/\nu$$

fotone → contiene una
quantità di energia
definita (quanto)

$$E = h\nu$$

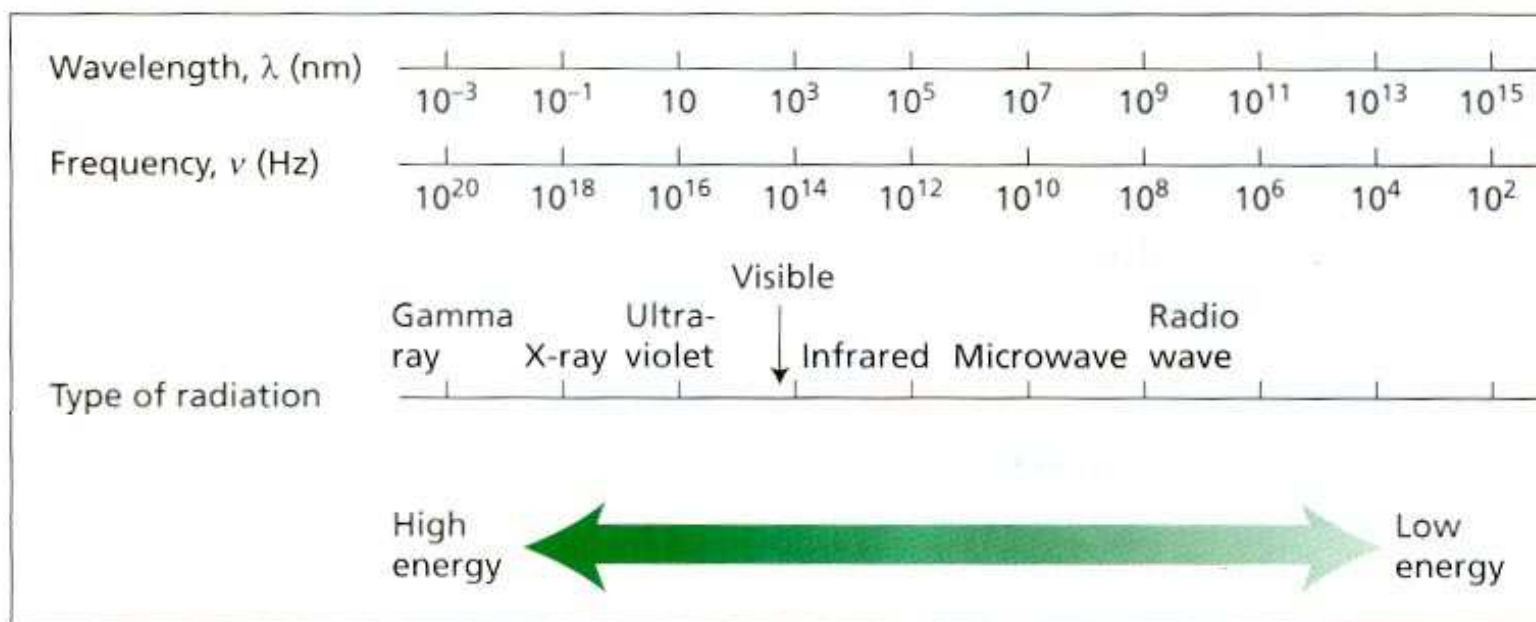
legge di Plank

Luce solare come “pioggia” di fotoni

fotone → contiene una
quantità di energia
definita (quanto)

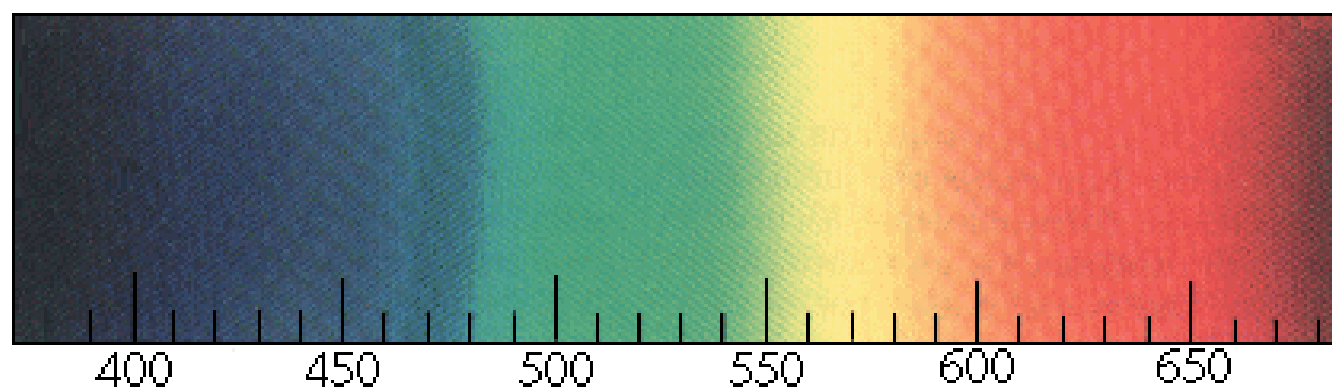
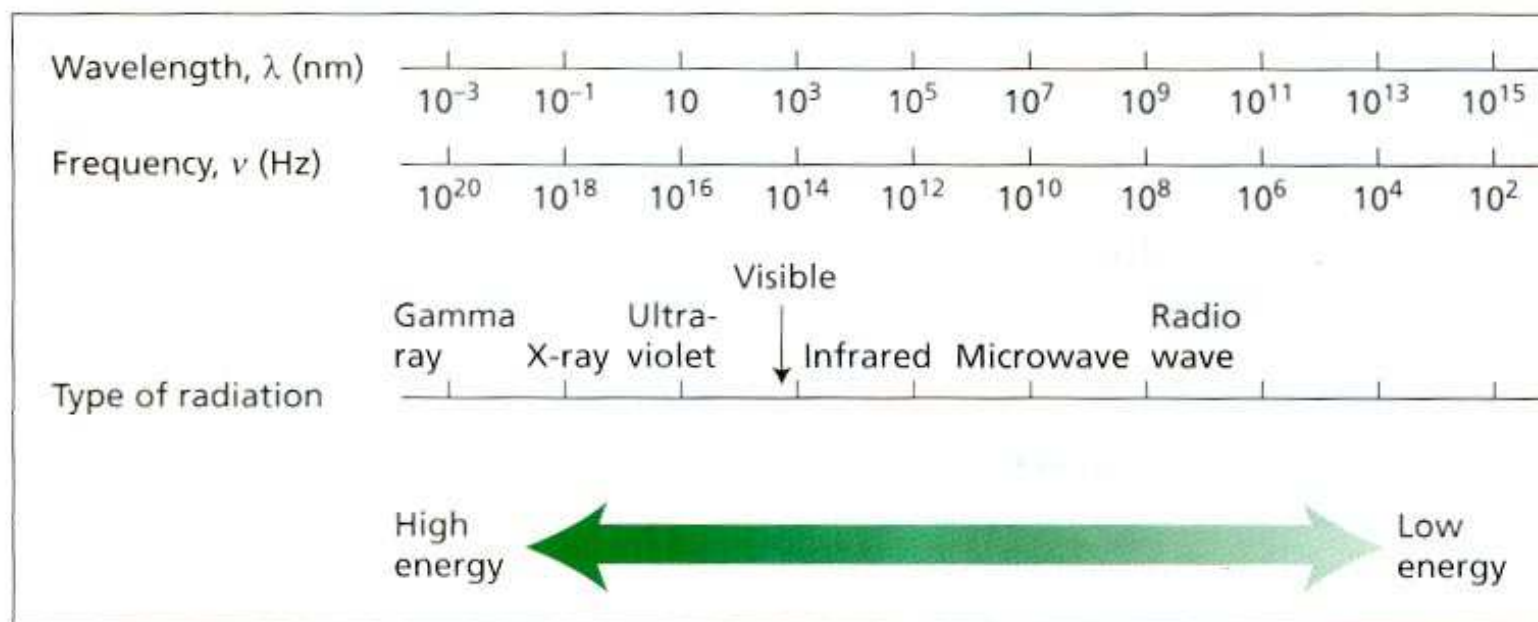
$$E = h\nu$$

legge di Plank

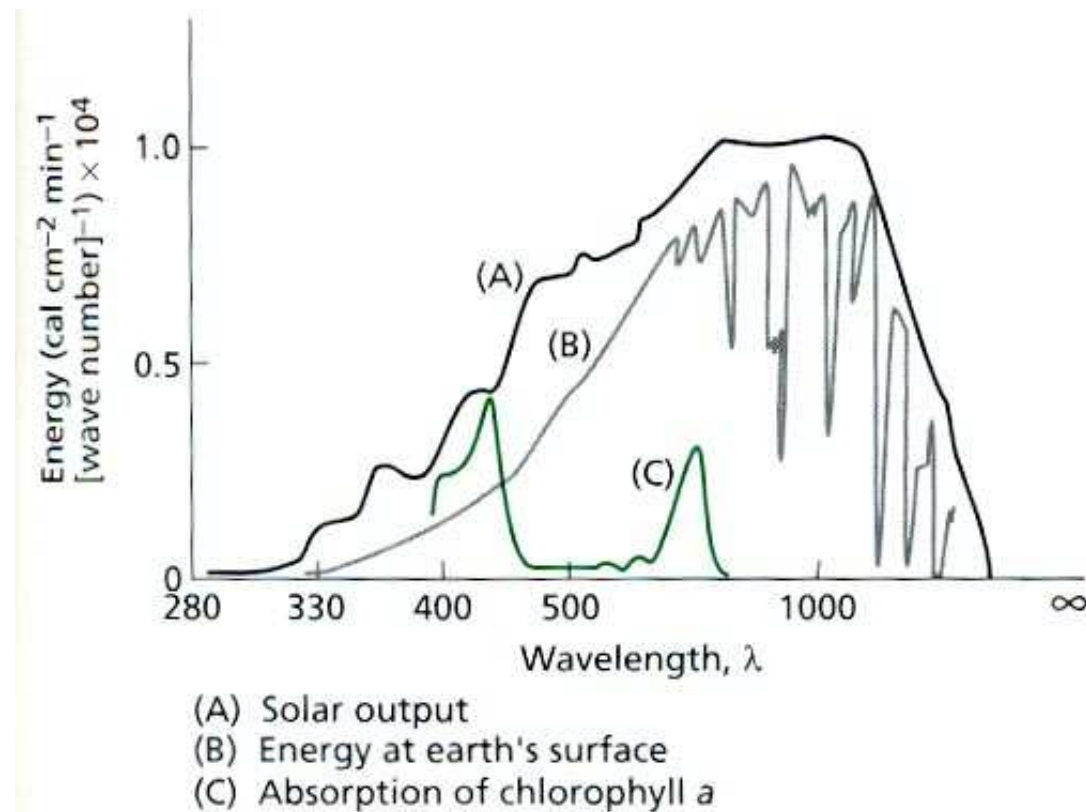


$$E = h\nu$$

$$E = hc/\lambda$$

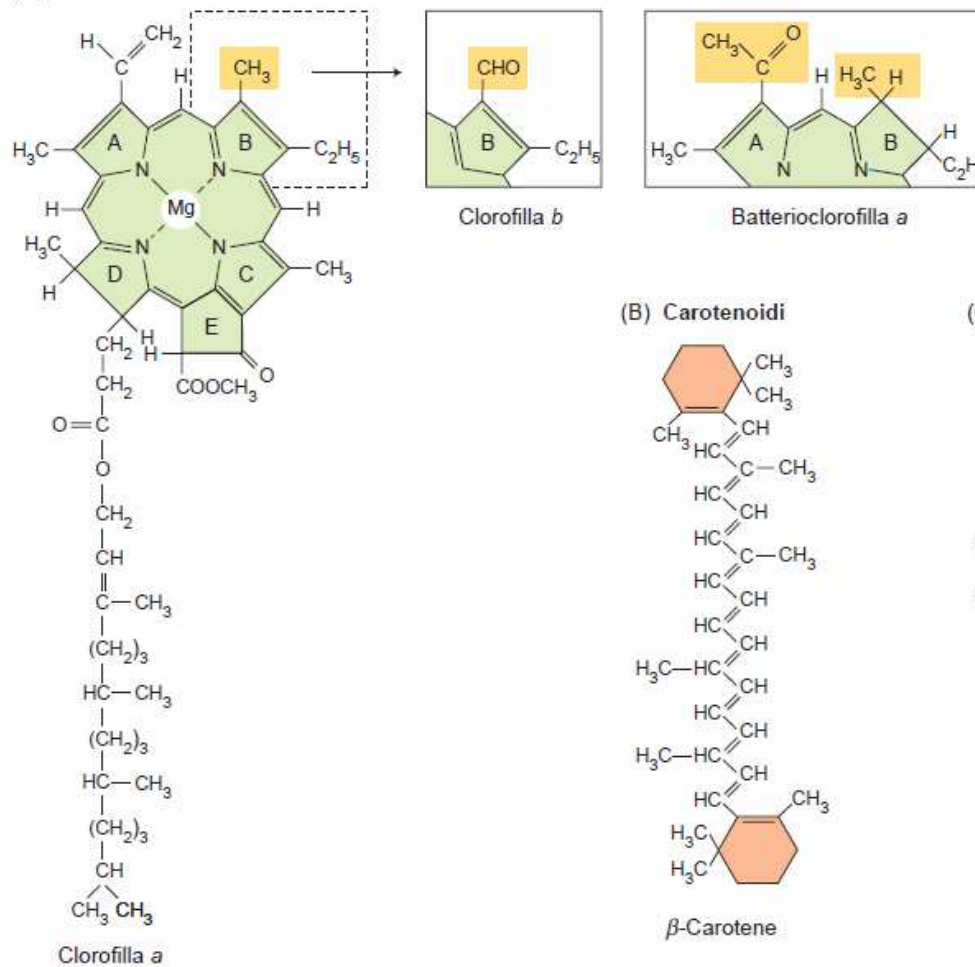


**il sole è una sorgente di fotoni a
diversa frequenza → diversa energia**

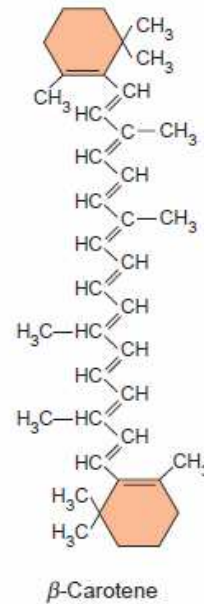


Le clorofille sono i principali pigmenti fotosintetici (indispensabili anche i carotenoidi)

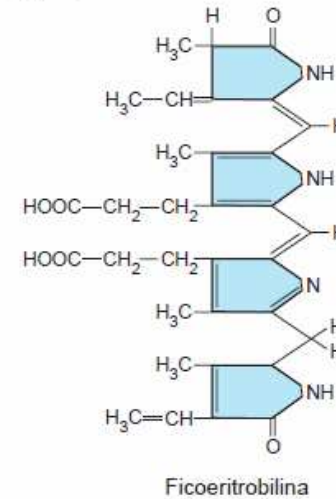
(A) Clorofille



(B) Carotenoidi



(C) Pigmenti di bilina



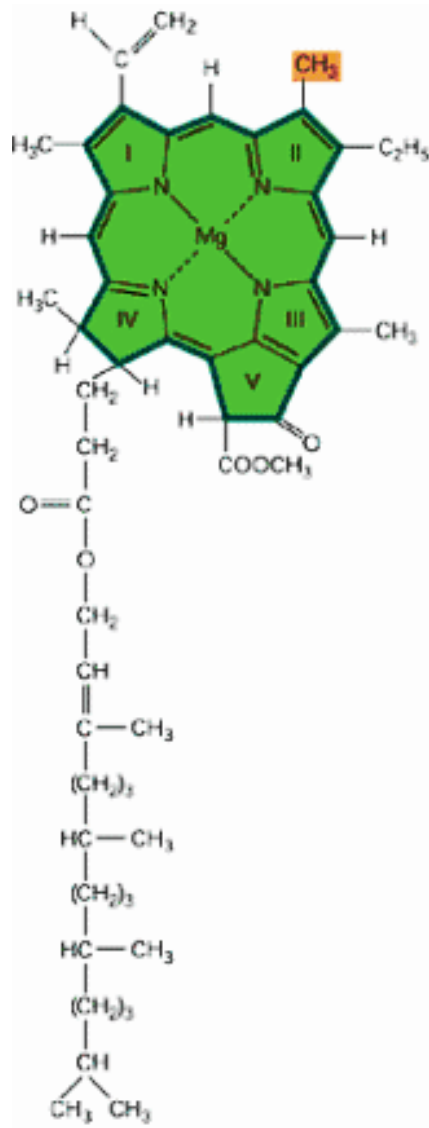
CLOROFILLA:

Struttura ad anello simile alle porfirine
(emoglobina, citocromi)

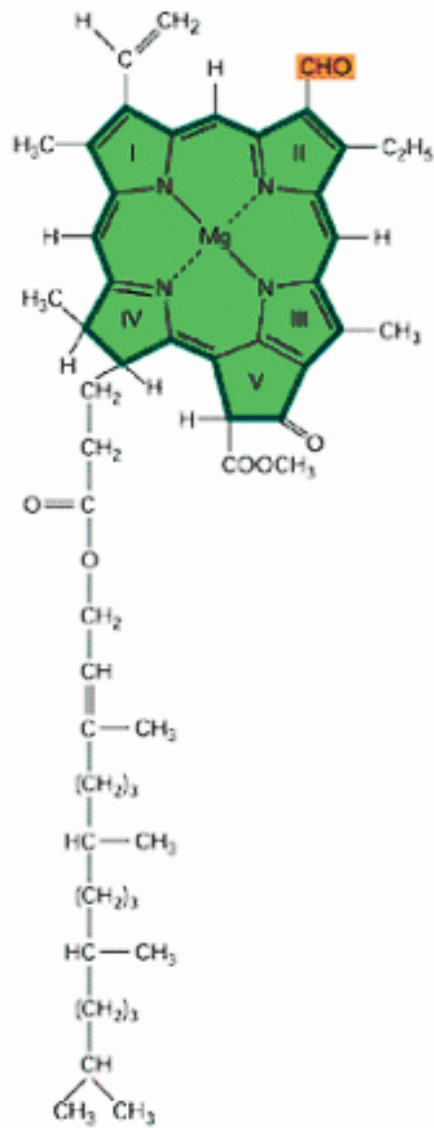
Lunga catena idrocarburica (fitolo)

Atomo di Mg^{++} coordinato nell'anello

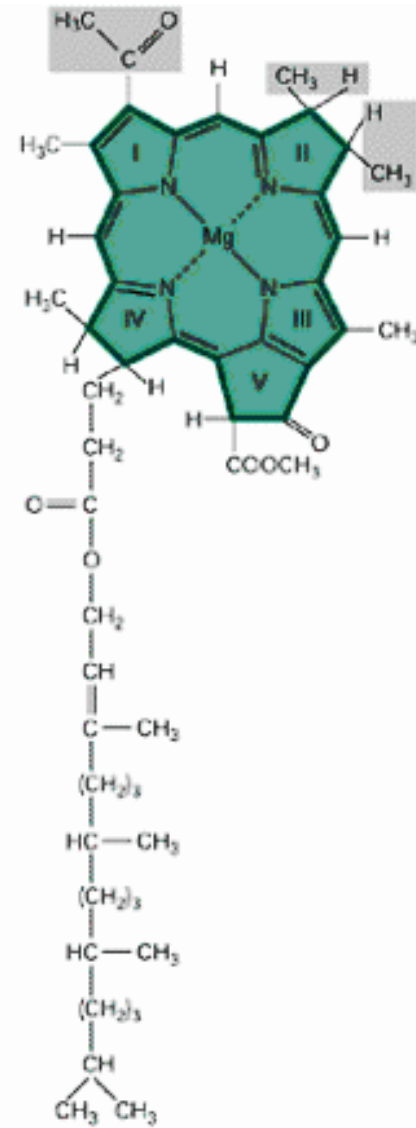
Assorbimento nel visibile dovuto al sistema
di doppi legami coniugati dell'anello



Chlorophyll *a*



Chlorophyll *b*



Bacteriochlorophyll *a*

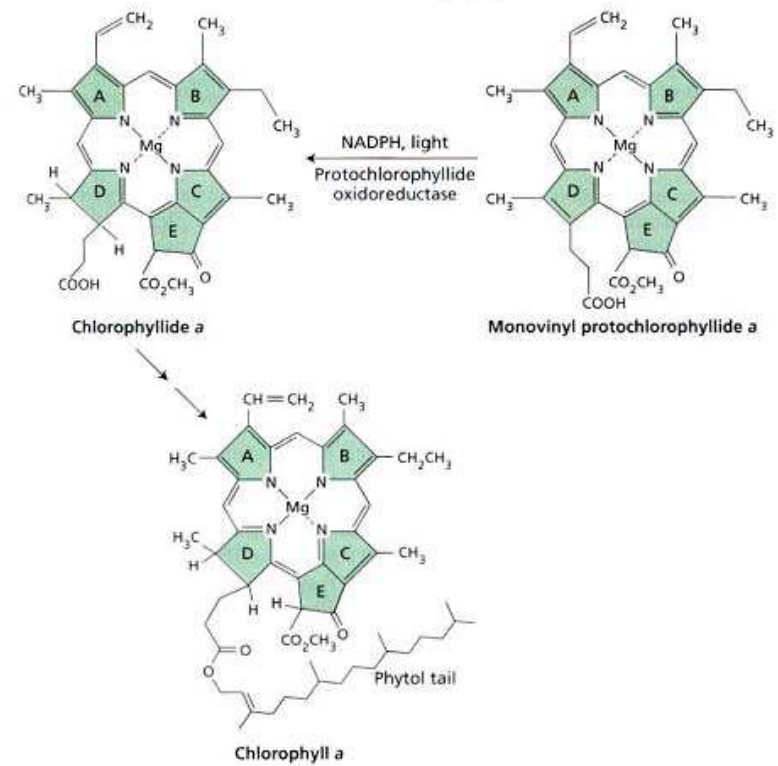
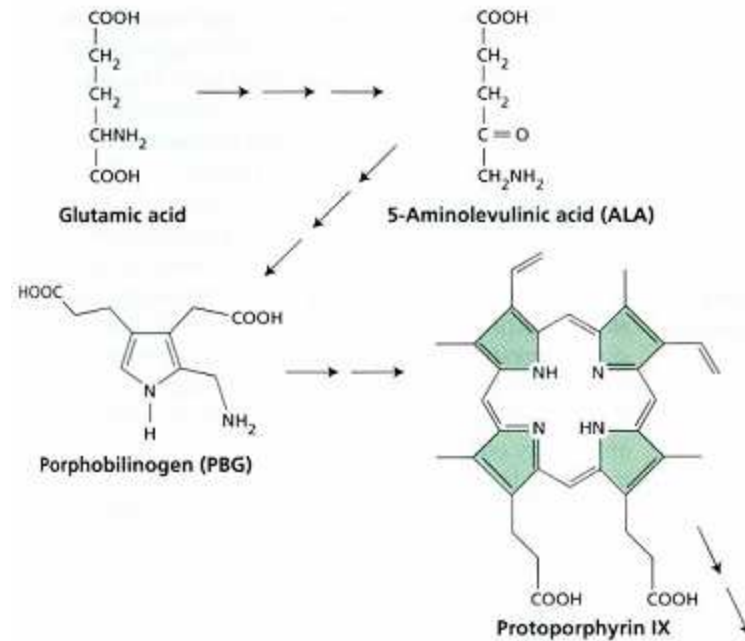
**Clorofille: a, b: piante; c, d: protisti e cianobatteri.
Batterioclorofille**

Table 7.1
Distribution of chlorophylls and other photosynthetic pigments

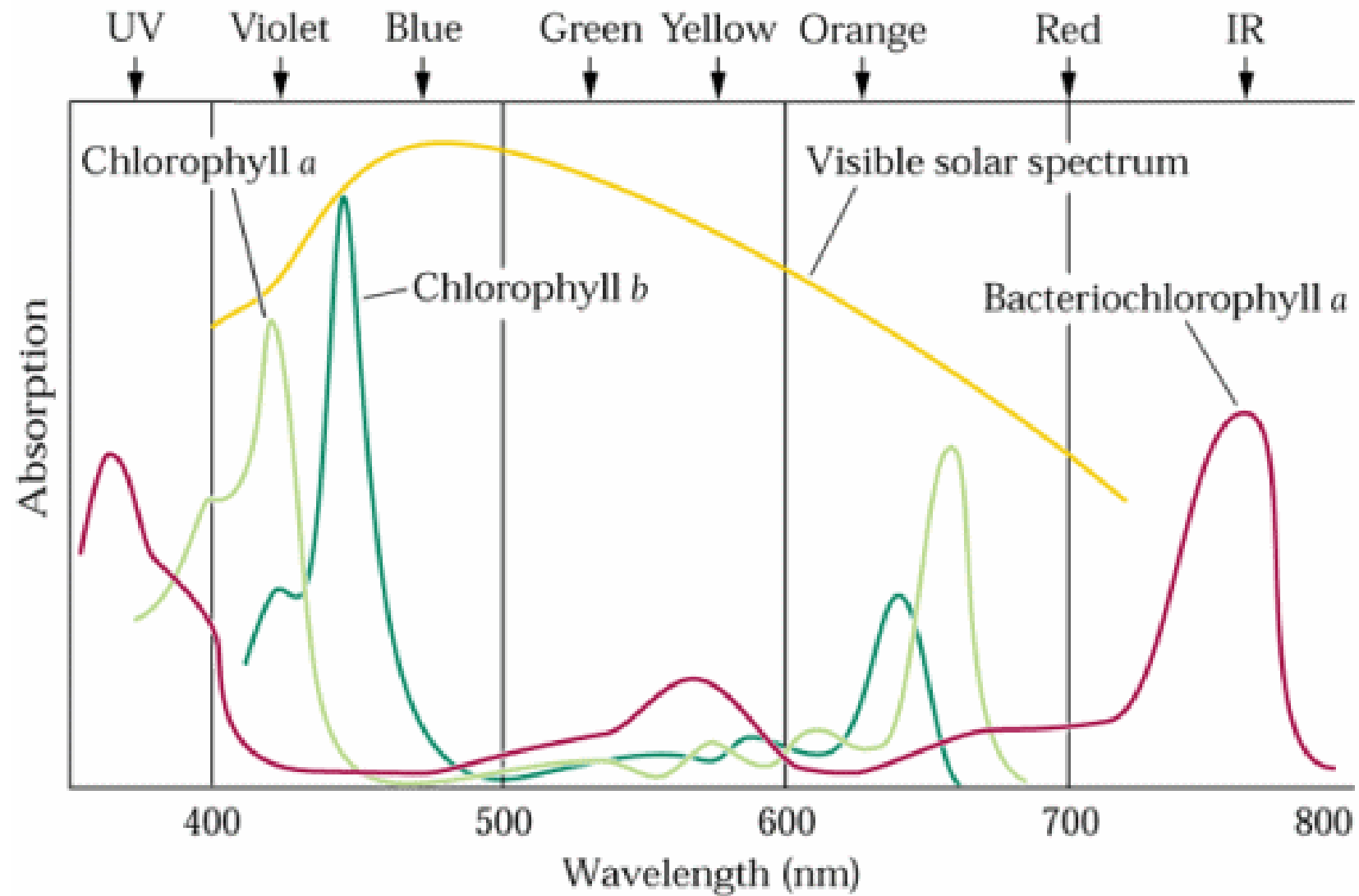
Organism	Chlorophylls				Bacteriochlorophylls						Carotenoids	Phycobiliproteins	
	a	b	c	d	a	b	c	d	e	g			
Eukaryotes													
Mosses, ferns, seed plants	+	+	-	-								+	-
Green algae	+	+	-	-								+	-
Euglenoids	+	+	-	-								+	-
Diatoms	+	-	+	-								+	-
Dinoflagellates	+	-	+	-								+	-
Brown algae	+	-	+	-								+	-
Red algae	+	-	-	+								+	+
Prokaryotes													
Cyanobacteria	+	-	-	+								+	+
Prochlorophytes	+	+	-	-								+	-
Sulfur purple bacteria					+	or +	-	-	-	-		+	-
Nonsulfur purple bacteria					+	or +	-	-	-	-		+	-
Green bacteria					+	-	+	or +	or +	+	-	+	-
Heliobacteria					-	-	-	-	-	+		+	-

Differiscono per i sostituenti sugli anelli e per la posizione dei doppi legami

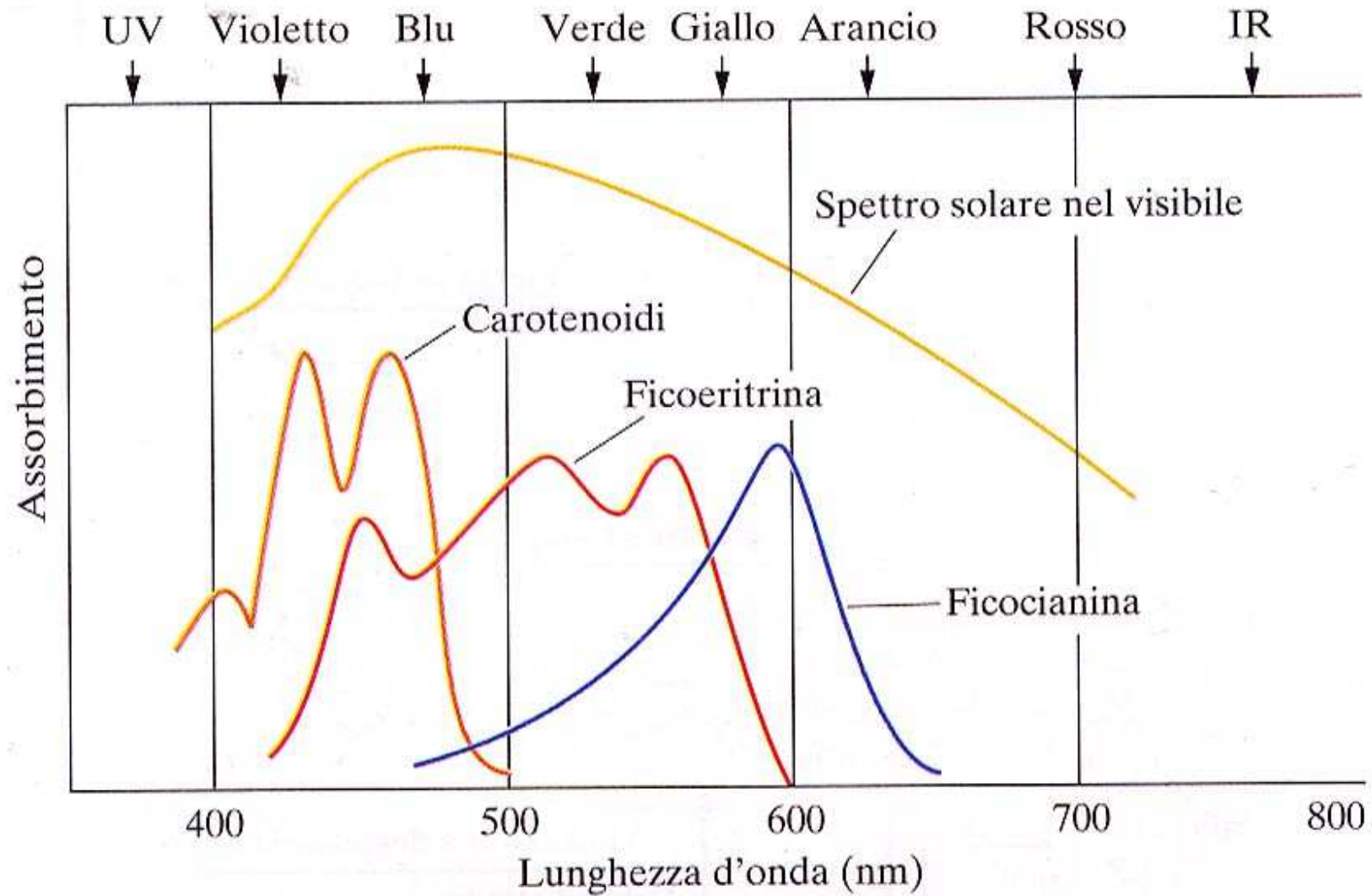
Biosintesi della Clorofilla



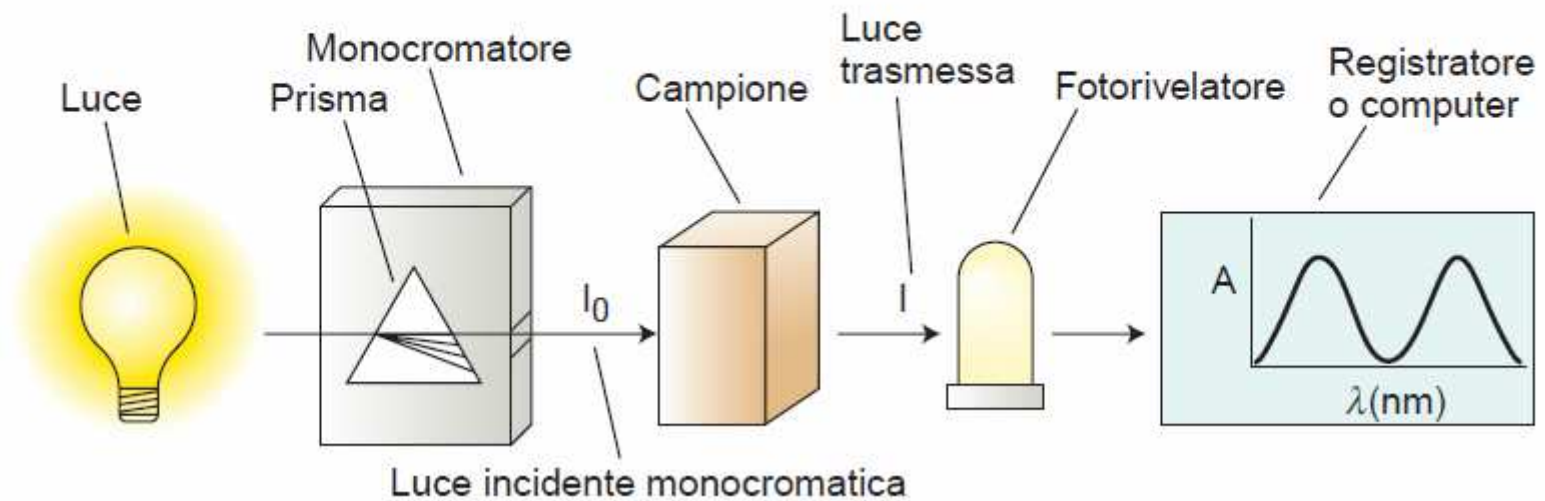
(A) Chlorophylls



(B) Altri pigmenti fotosintetici

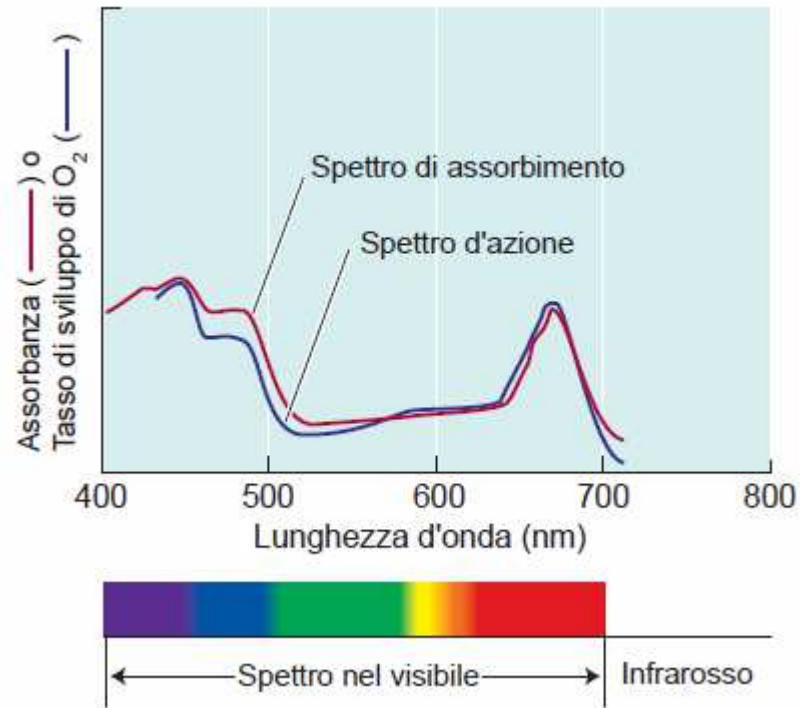


Spettri di assorbimento

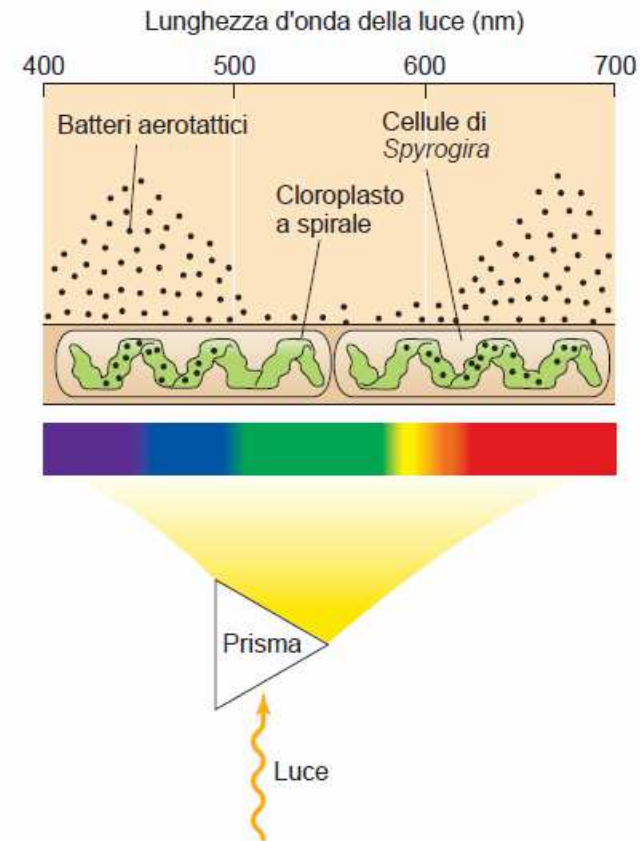


Assorbanza : $A = \log I_0/I = \epsilon c l$

Spettri di azione

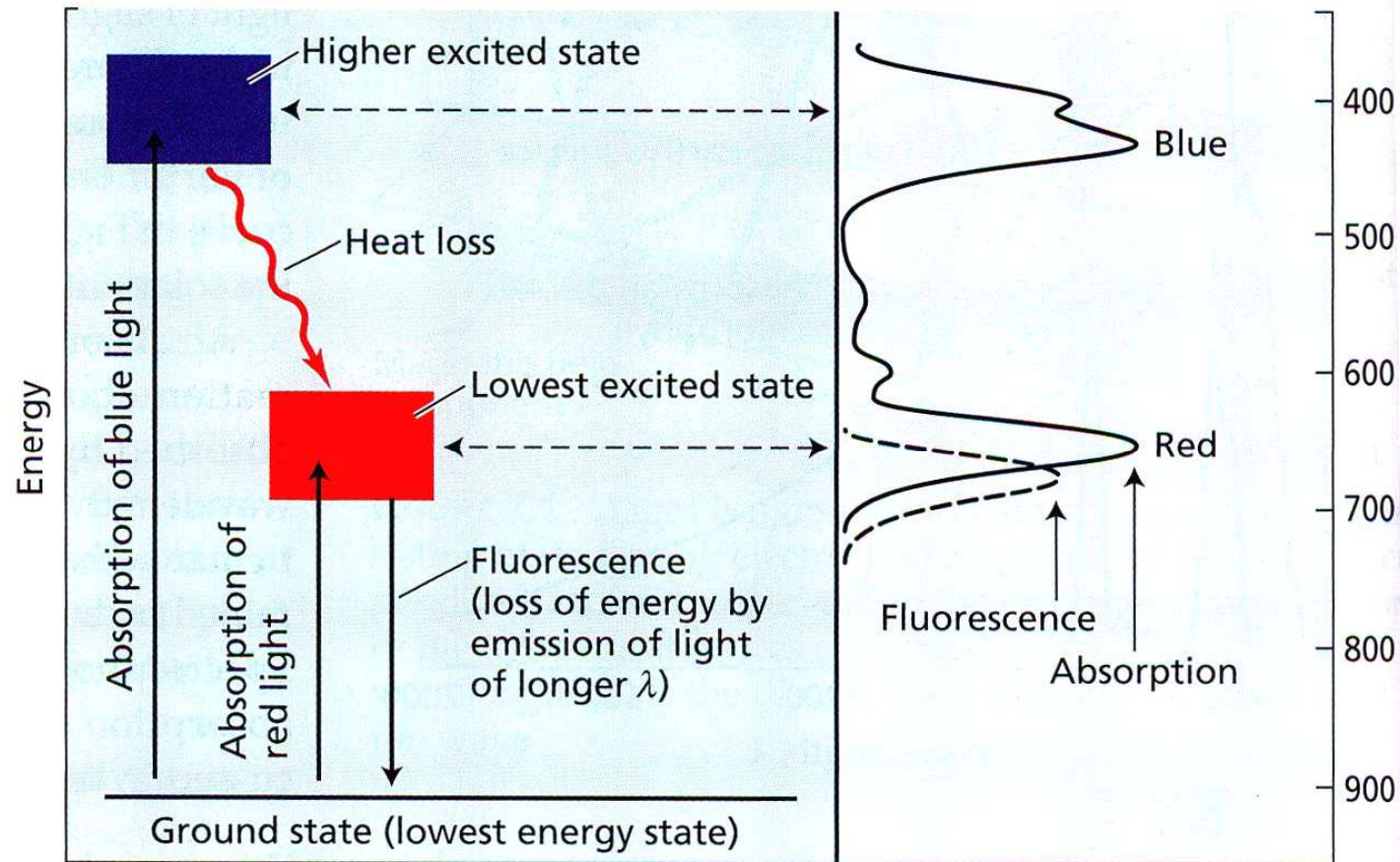


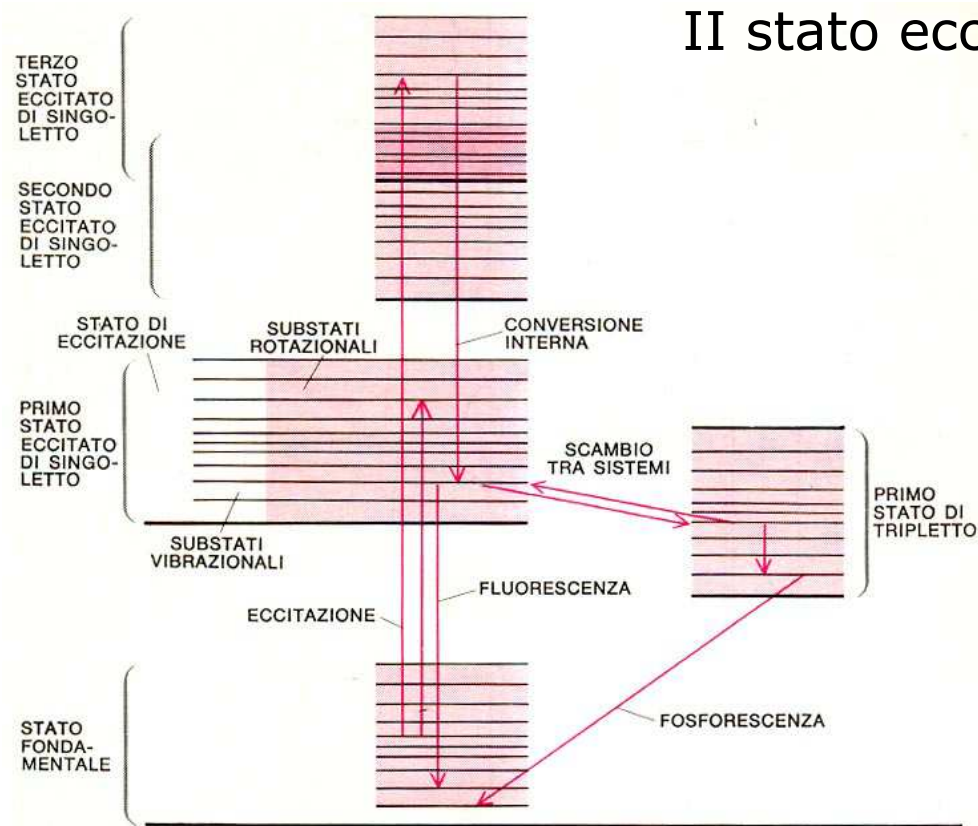
Sviluppo di O_2
Assorbimento del cloroplasto



Engelmann

ASSORBIMENTO ED EMISSIONE DELLA LUCE DELLA CLOROFILLA

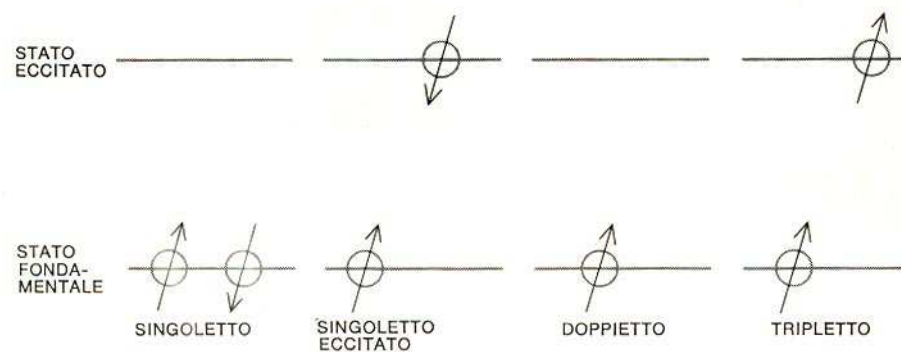




II stato eccitato

$$t_{1/2} = 10^{-14}$$

$$\text{spin totale} = 2S+1$$



**nel I stato eccitato la Chl è stabile per 10^{-9} s
poi si ha ritorno allo stato fondamentale con
dissipazione di energia**

4 modi:

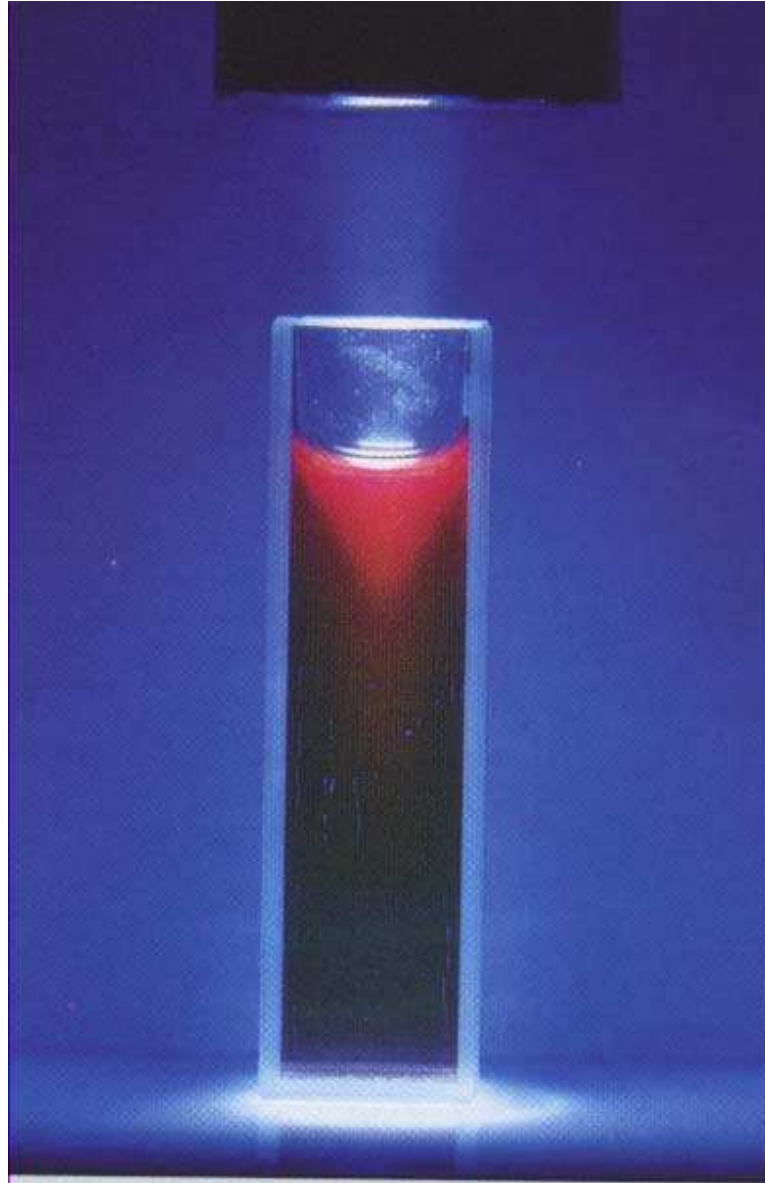
➤ **FLUORESCENZA.** La Chl emette un fotone e torna al suo stato basale

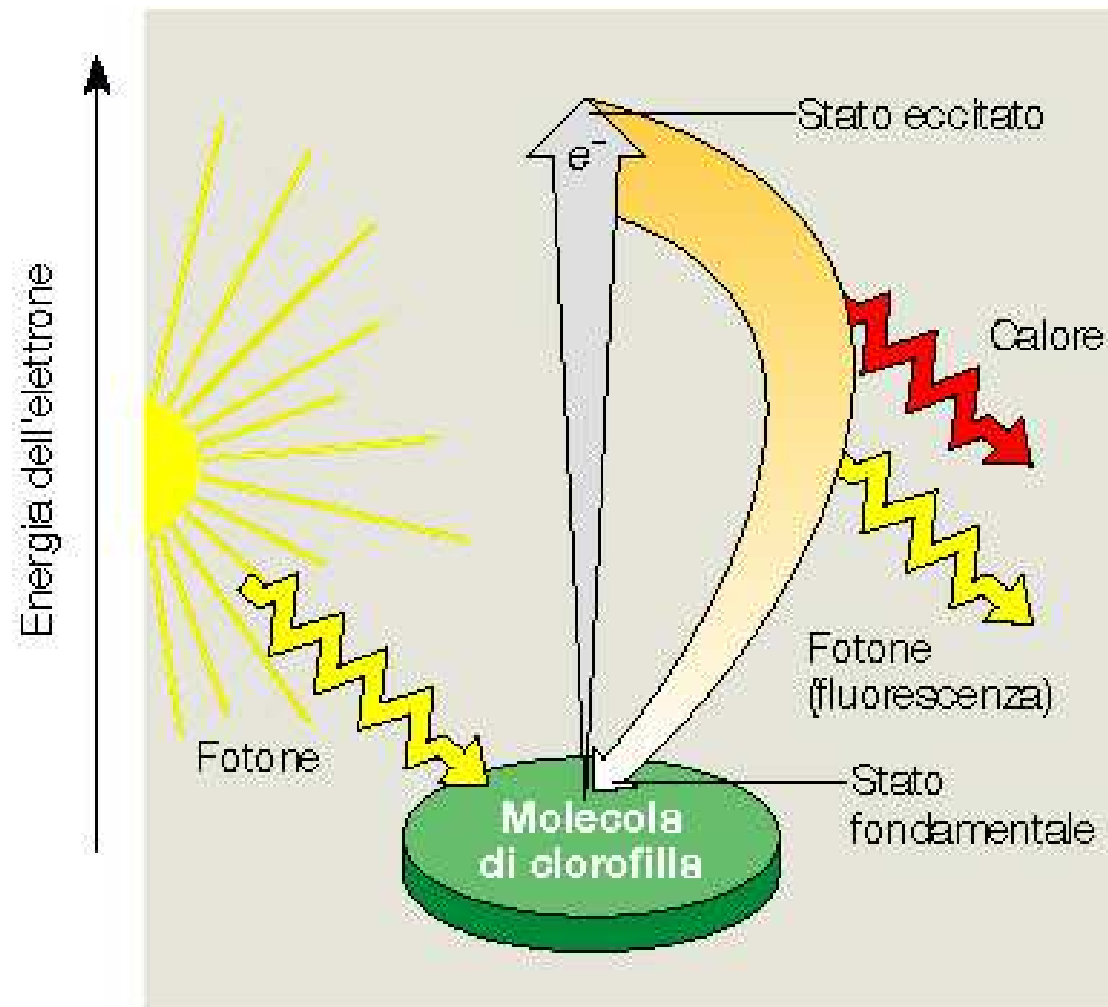
➤ **CALORE.** La Chl torna al suo stato basale senza emettere fotoni

➤ **TRASFERIMENTO DI ENERGIA.** La Chl trasferisce la sua energia ad un'altra molecola

➤ **REAZIONE FOTOCHIMICA.** La Chl perde un elettrone e si fotoossida

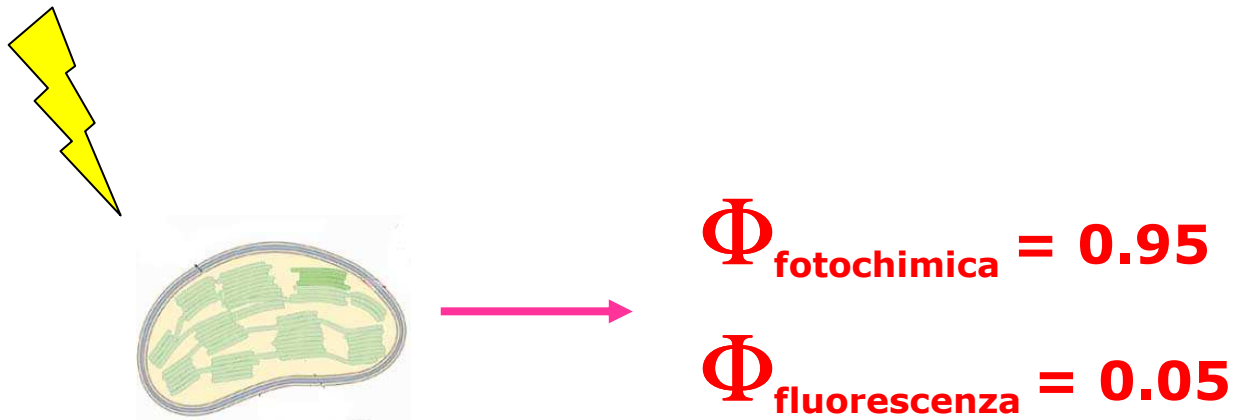
Fluorescenza nel rosso della clorofilla isolata





(a) Eccitazione di una molecola isolata di clorofilla (b) Fluorescenza

resa quantica = Φ = numero di molecole eccitate
che decadono attraverso un determinato processo



Resa della fotosintesi

$$\Phi = \text{n. prodotti fotochimici}(\text{O}_2)/\text{n. quanti assorbiti}$$

Resa Quantica per la produzione di $\text{O}_2 = 0,1$

Richiesta quantica = 1

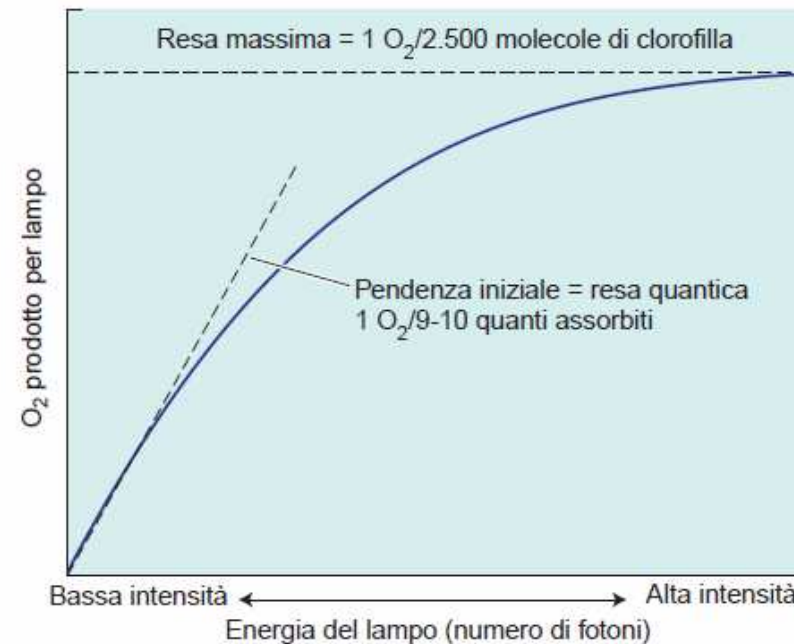
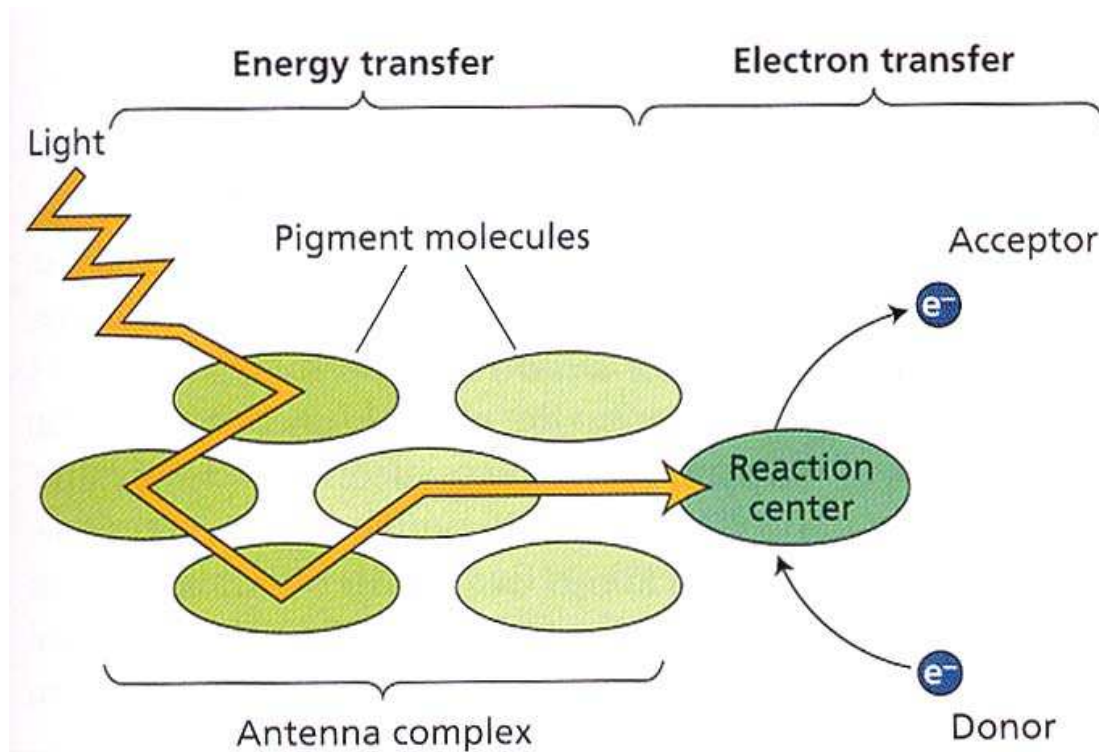


Figura 7.11 Relazione fra la produzione di ossigeno e l'energia del lampo di luce, la prima prova dell'interazione fra i pigmenti antenna e il centro di reazione. A energie saturanti la quantità massima di O₂ prodotto è di 1 O₂ ogni 2.500 molecole di clorofilla.

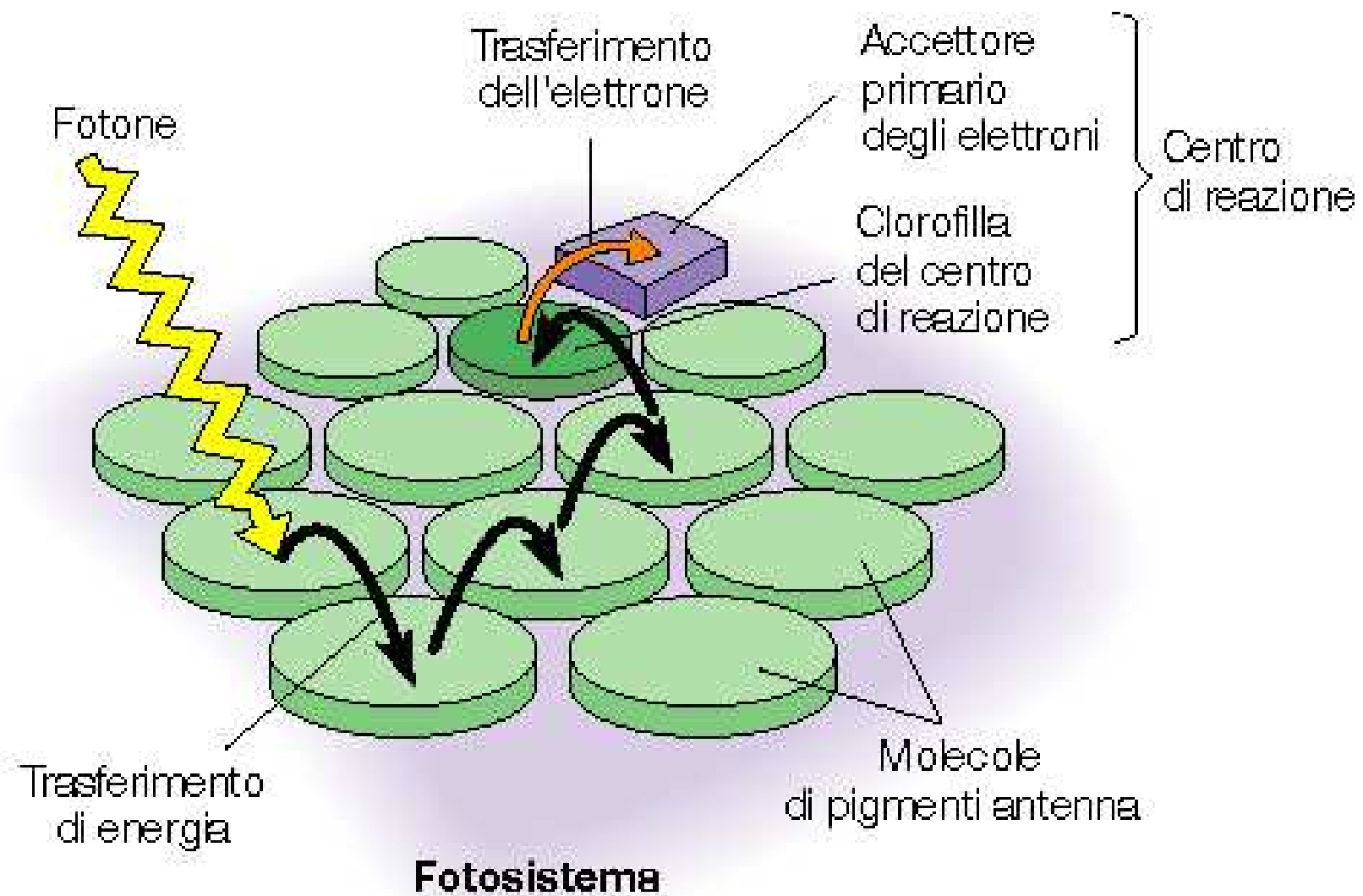
Emerson ed Arnold

COMPLESSI ANTENNA E CENTRI DI REAZIONE

Nei cloroplasti non si ha fluorescenza e
**la maggior parte dei pigmenti funzionano
come un'antenna**



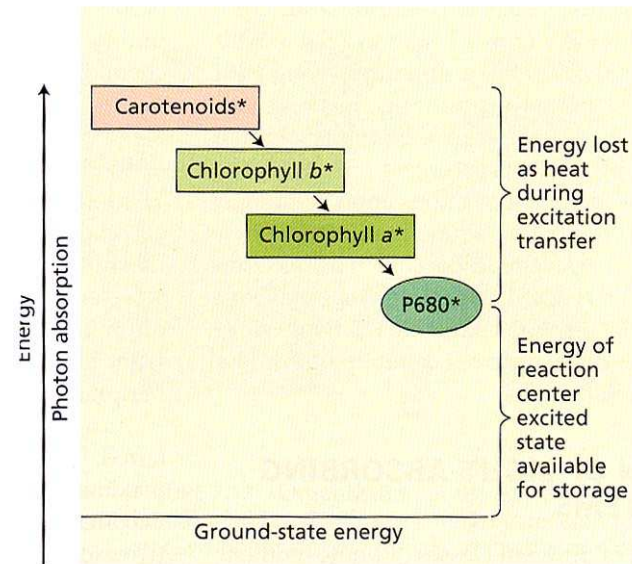
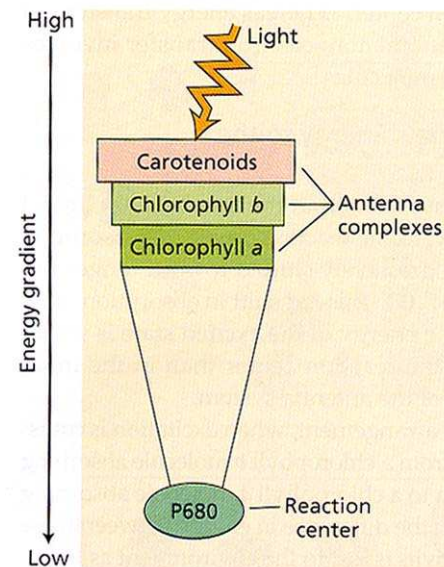
Convogliando l'energia luminosa ai centri di reazione del PSII e del PSI



i sistemi antenna inviano l'energia ai centri di reazione

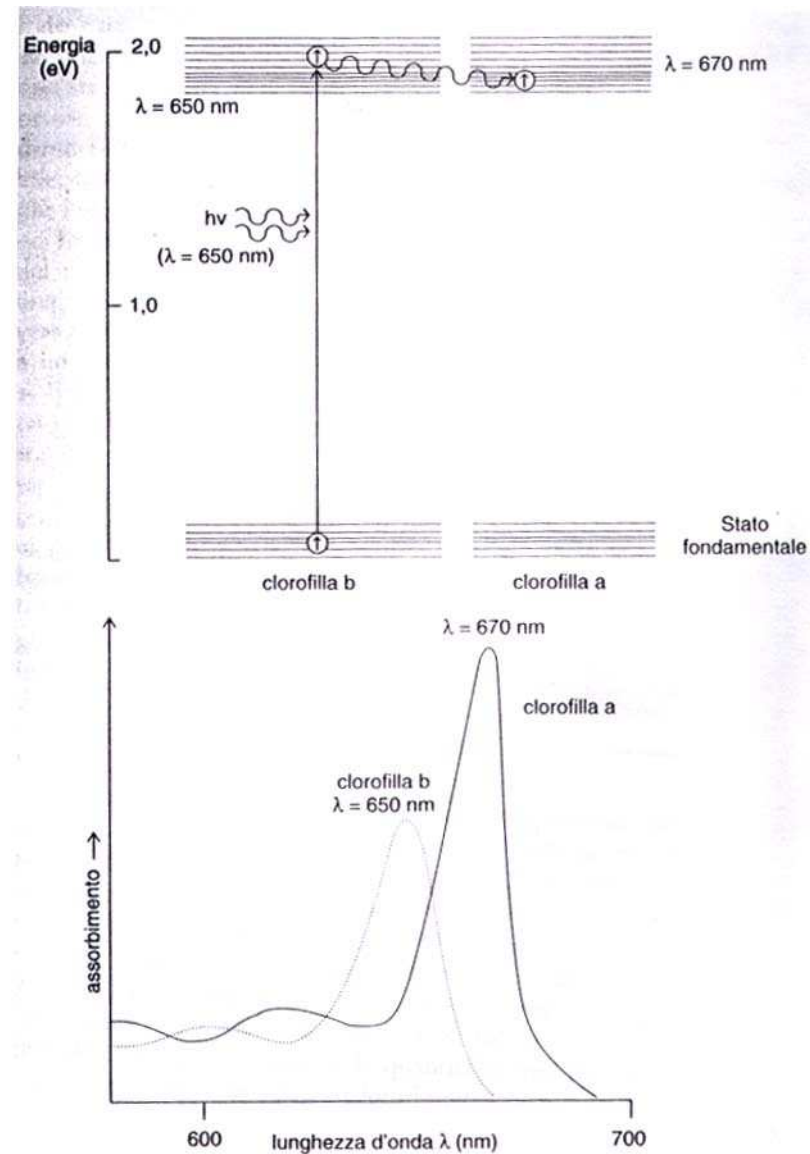
**200-300 molecole Chl per centro di reazione
diverse centinaia di carotenoidi**

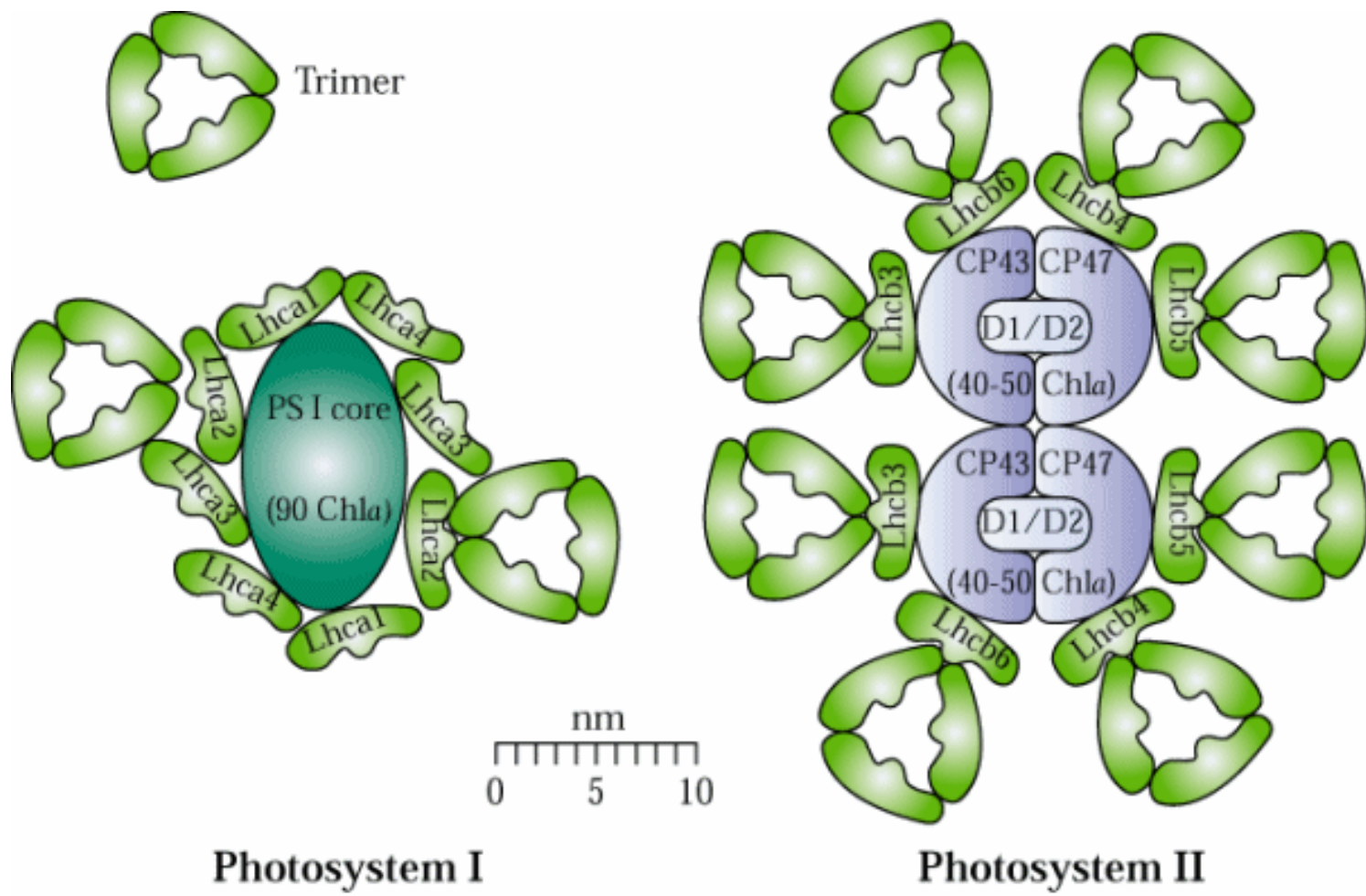
**trasferimento
di energia per
risonanza**



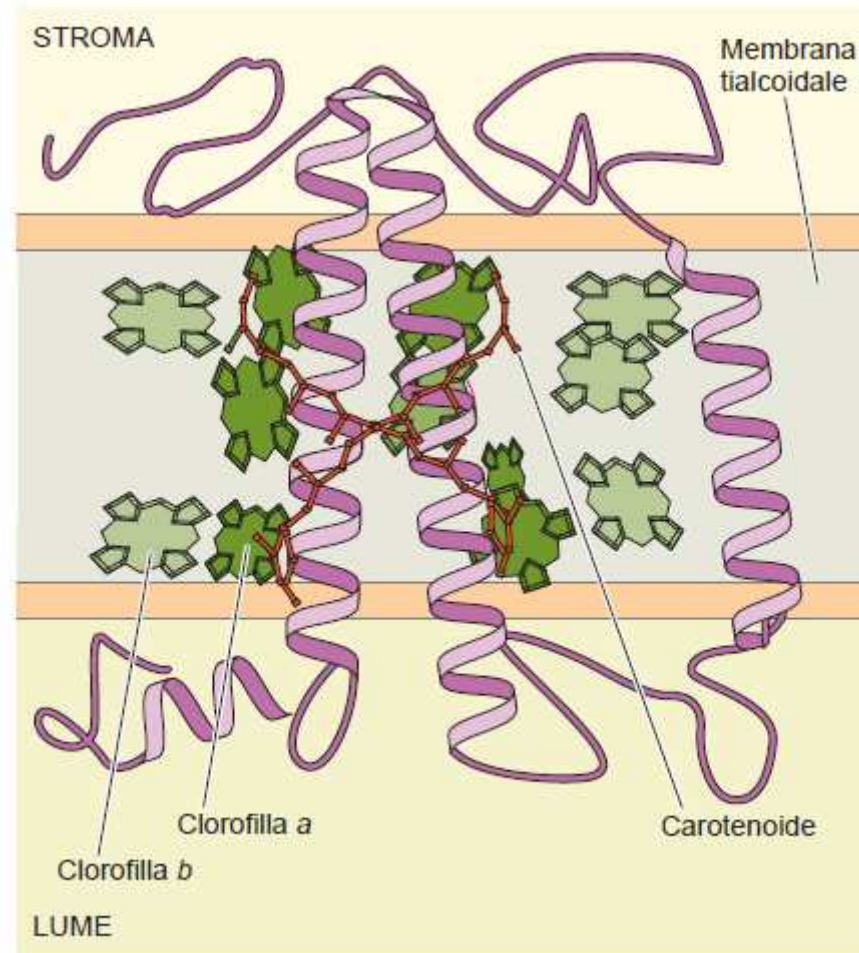
il 99% dei fotoni assorbiti dai pigmenti antenna raggiunge il centro di reazione → fotochimica

Trasferimento di energia **per risonanza** tra Clb e Cla



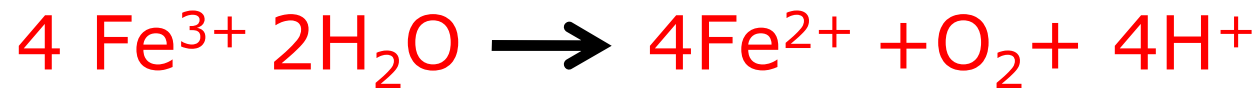


Complesso antenna LHCII



Associate 14 molecole di Chl a e b e 4 molecole di carotenoidi

La reazione di HILL (1937)

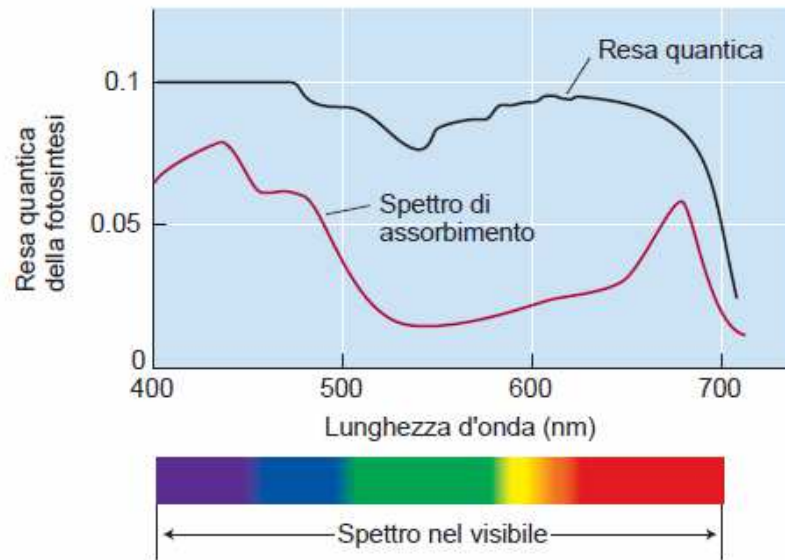


In tilacoidi isolati accettori artificiali di elettroni portavano
allo sviluppo di ossigeno (dall'acqua)

La fotosintesi ossigenica avviene grazie a due fotosistemi che agiscono in serie

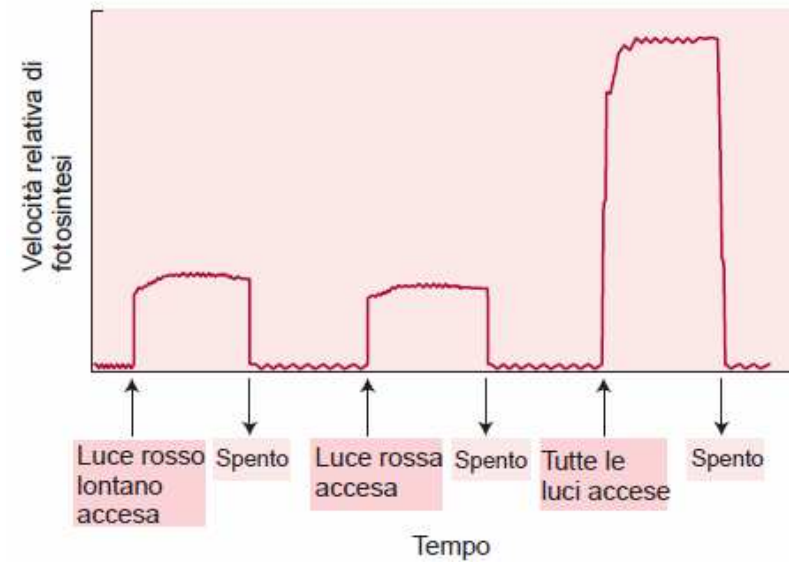
➤ **Effetto di caduta nel rosso**

➤ **Effetto di amplificazione**



caduta nel rosso

amplificazione



EMERSON

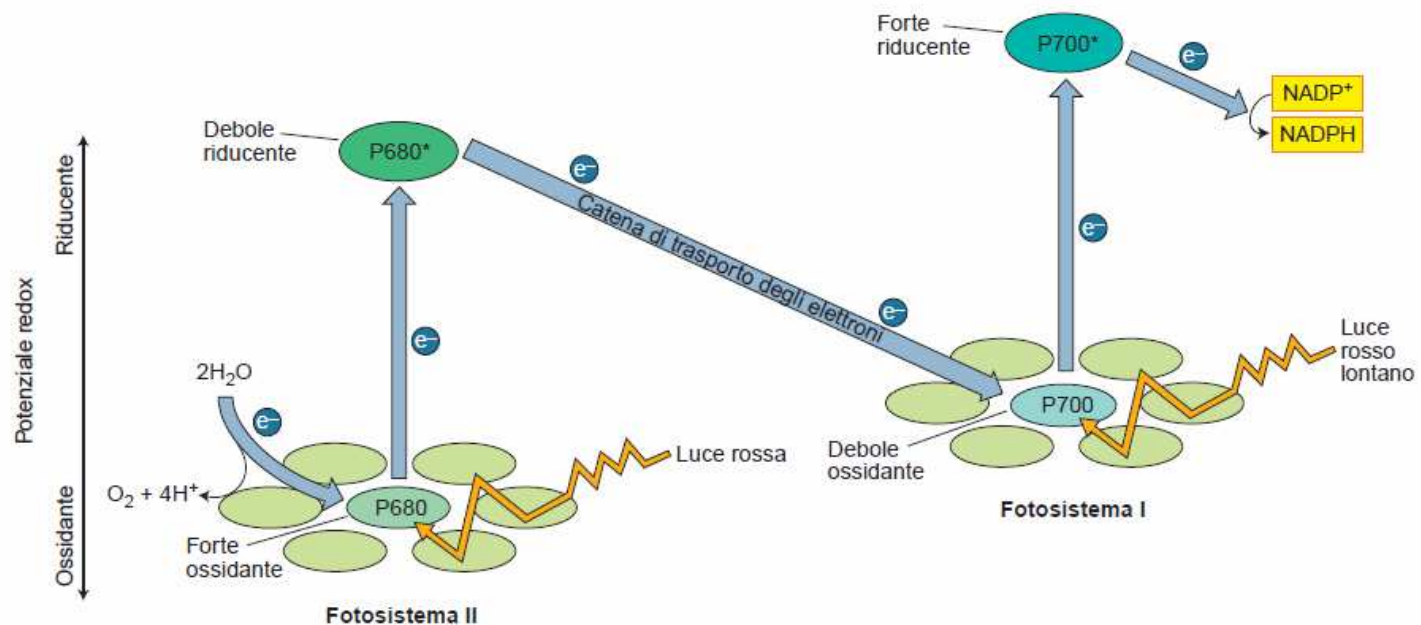
2 fotosistemi operanti in serie

PS I: produce un forte riducente, in grado di ridurre il NADP^+ e un debole ossidante

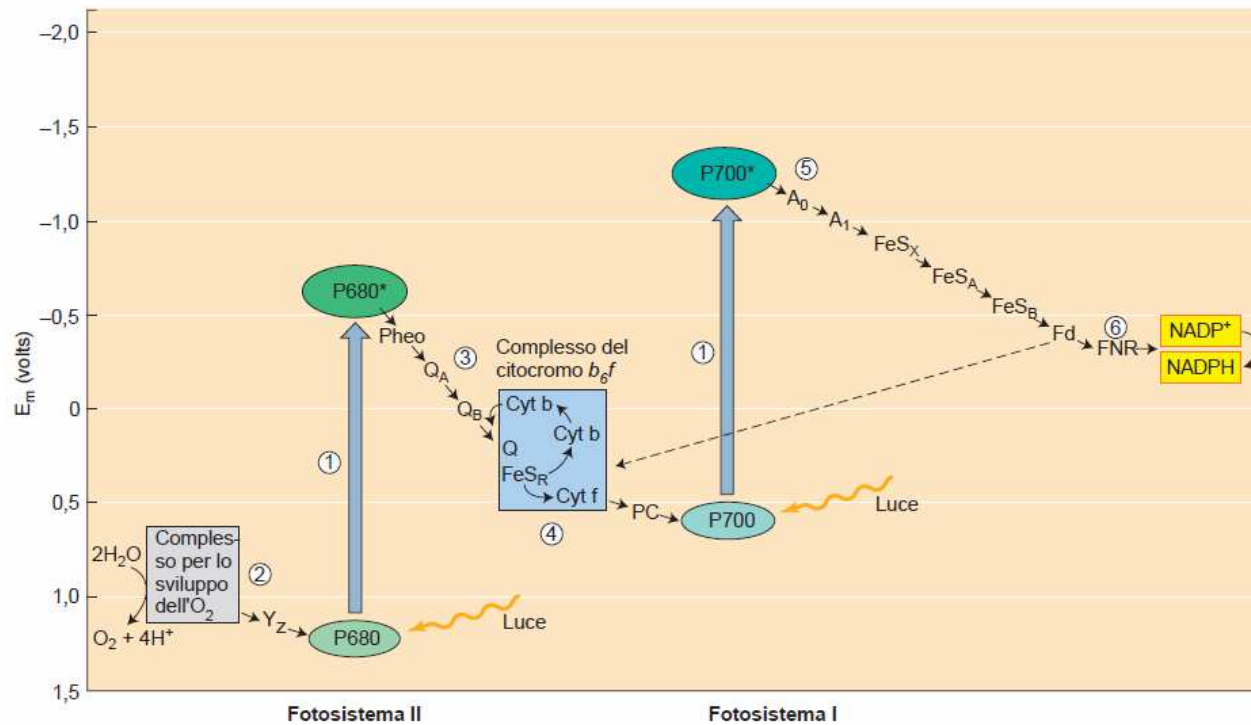
PS II: produce un forte ossidante che ossida l'acqua, e un debole riducente

Il riducente del PS II riduce l'ossidante del PS I

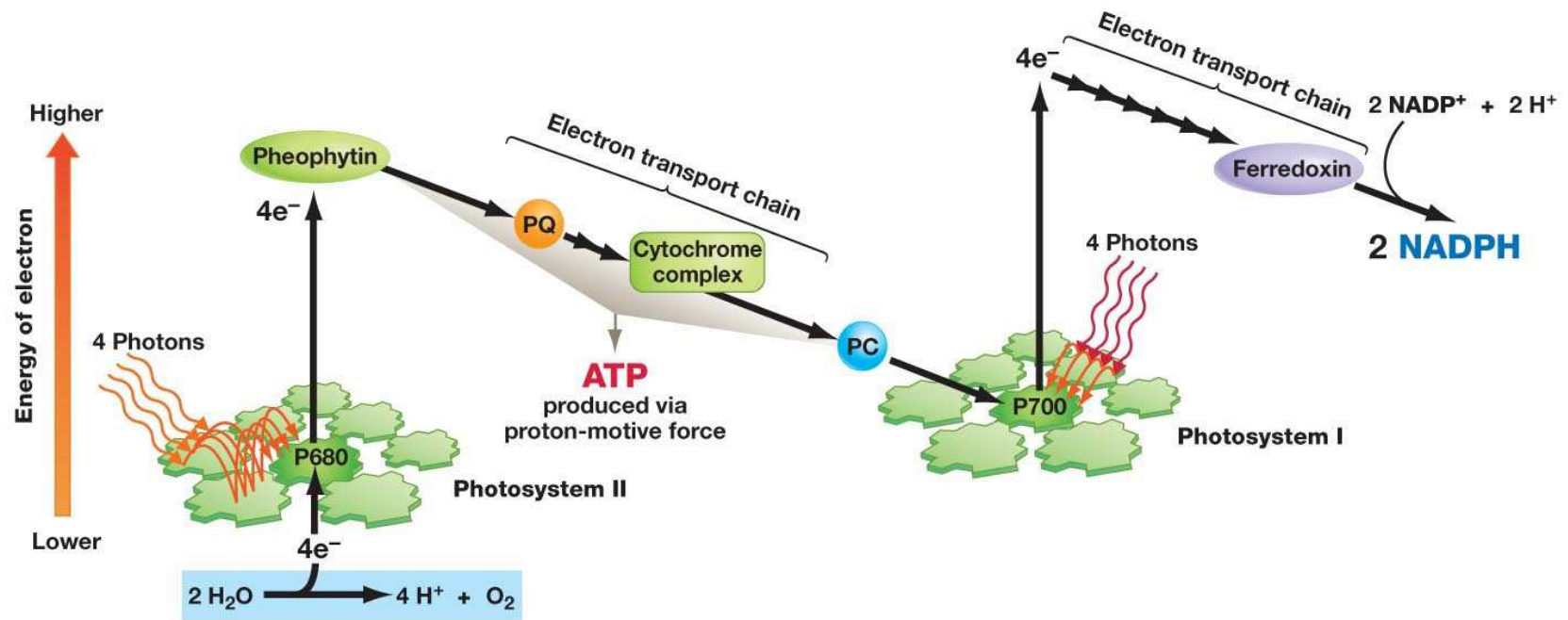
SCHEMA Z



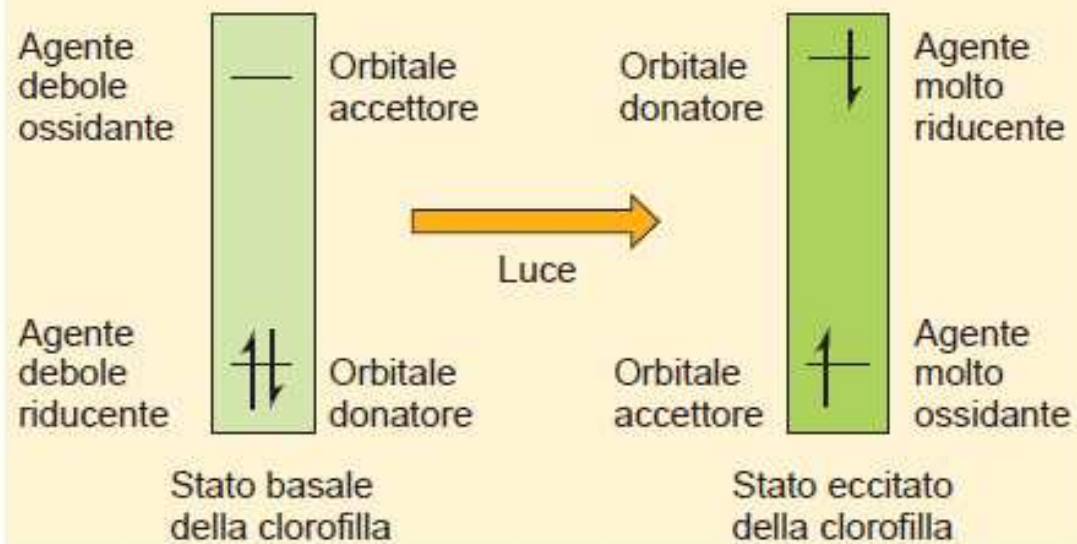
E_m : potenziale del punto medio , definisce
il potere ossidante di una coppia redox



Gli elettroni si muovono contro il gradiente dei potenziali redox, dall'acqua al NADP, grazie alla energia della luce



Proprietà redox di stati basale ed eccitato
del centro di reazione della clorofilla



STRUTTURA DELL' APPARATO FOTOSINTETICO

Principali complessi proteici dei tilacoidi

FOTOSISTEMA II

CITOCROMO b_6f

FOTOSISTEMA I

ATP sintasi

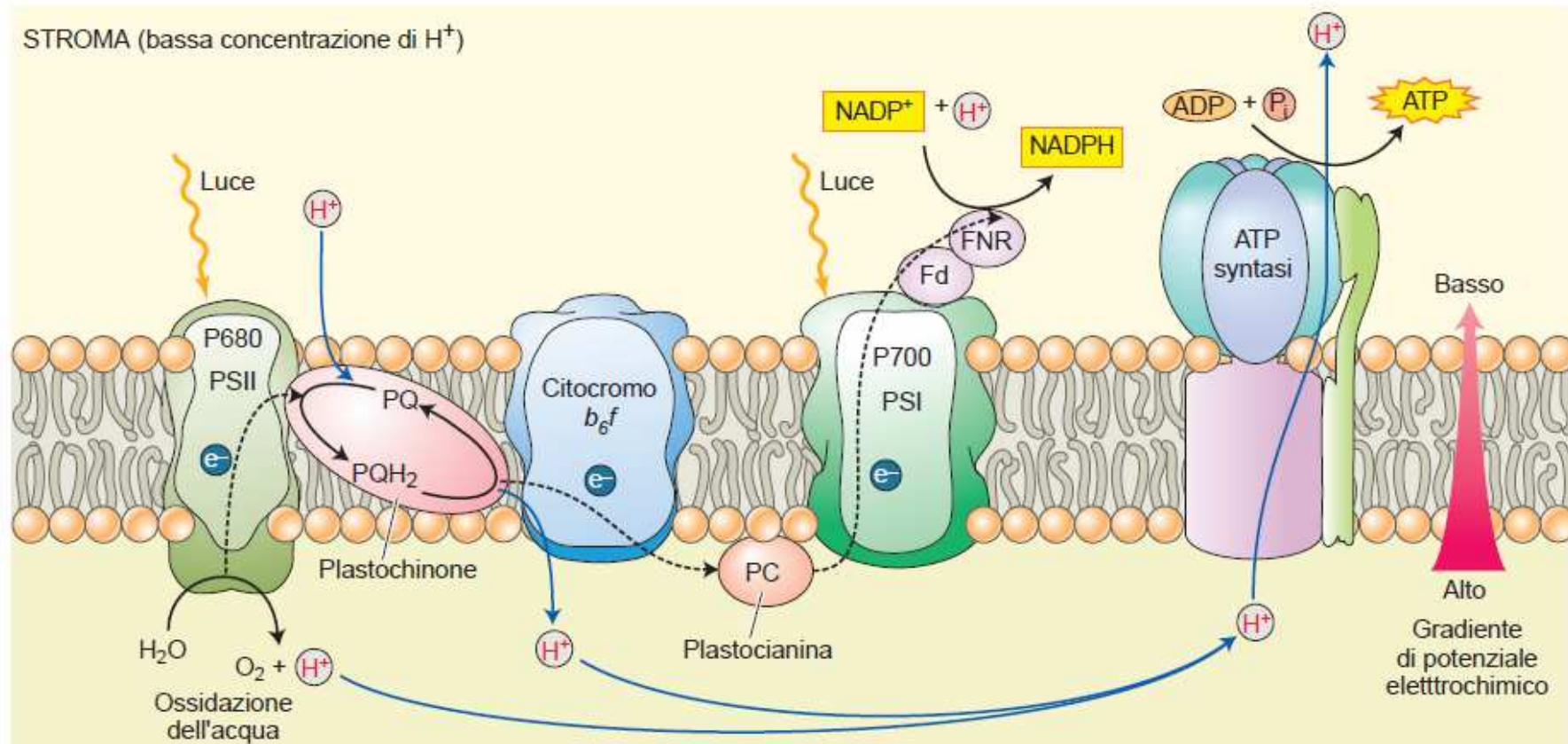
Trasportatori diffusibili

Plastoquinone

Plastocianina

Ferredoxina

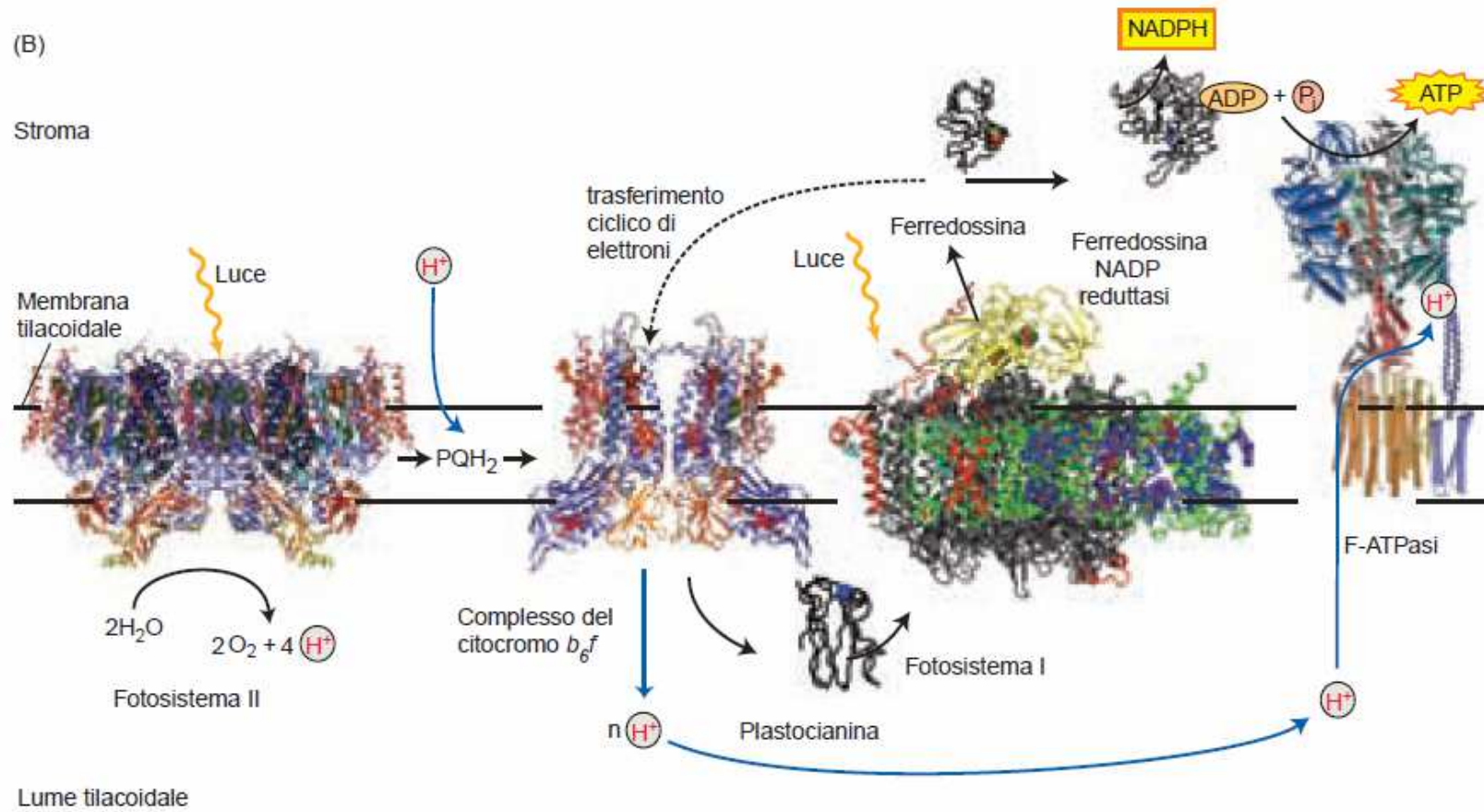
STROMA (bassa concentrazione di H^+)



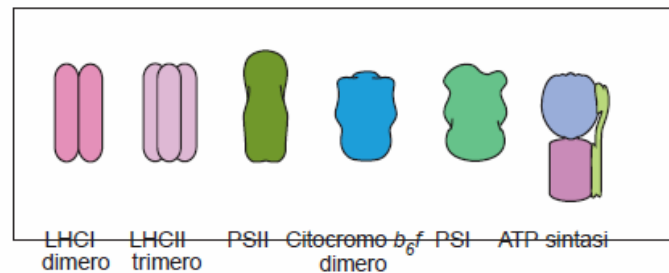
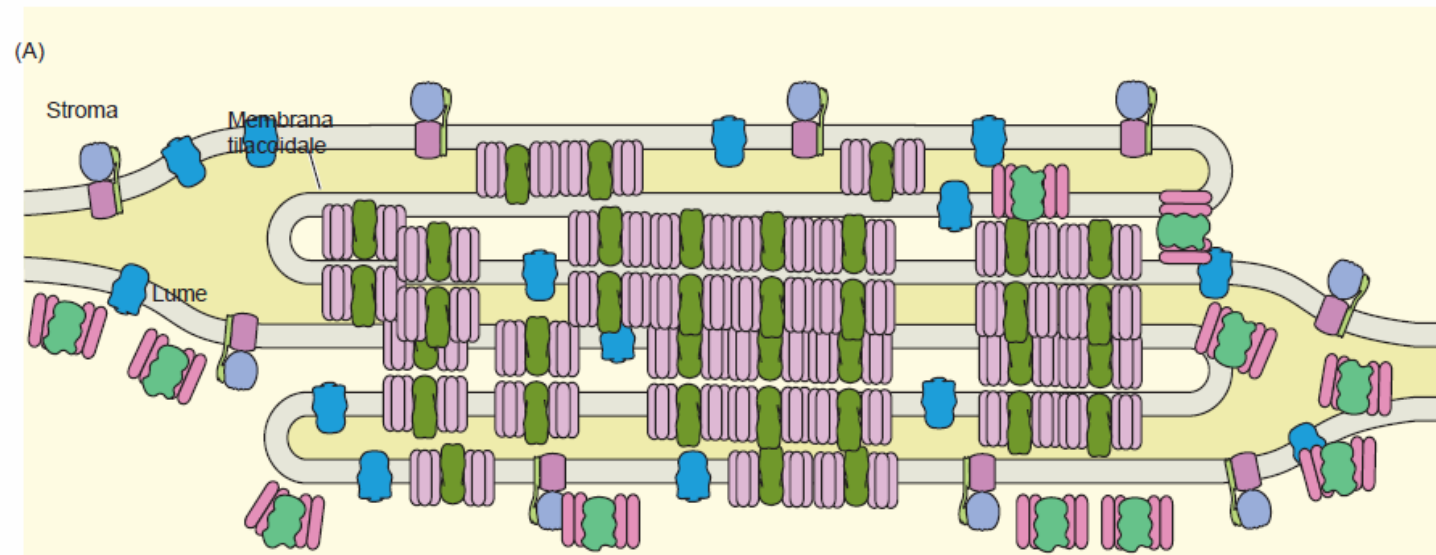
LUME (alta concentrazione di H^+)

(B)

Stroma



I diversi complessi fotosintetici hanno una localizzazione non omogenea nelle membrane tilacoidali

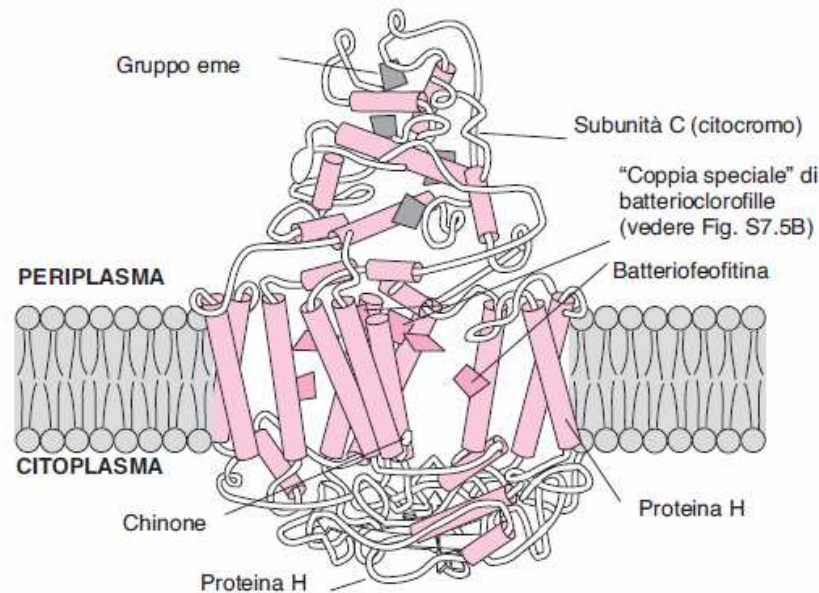


Component	Thylakoids (%)	
	Appressed	Stroma-exposed
PSII	85	15
PSI	10	90
Cytochrome b_6f complex	50	50
LHC-II	90	10
ATP synthase	0	100
Plastocyanin ^a	40	60

FOTOSINTESI BATTERICA ANOSSIGENICA:
un solo centro di reazione

BATTERI PURPUREI: centro di reazione simile al PSII

BATTERI VERDI SOLFUREI: centro di reazione simile al PSI

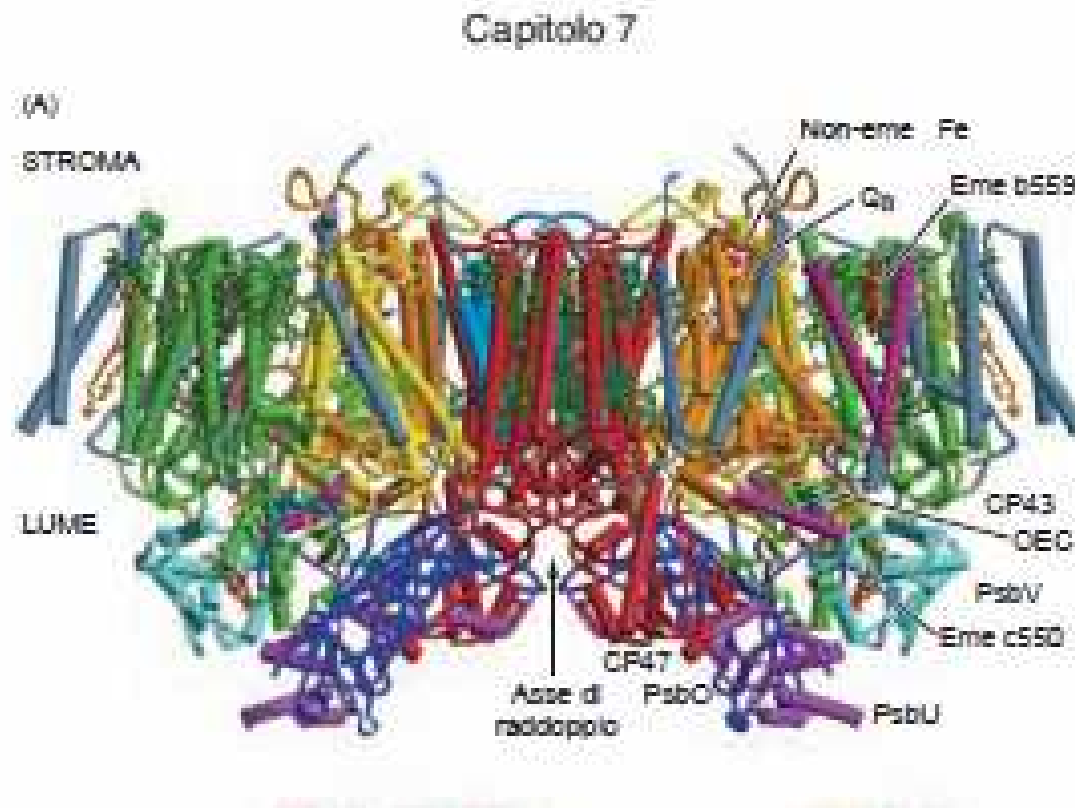


Rhodospseudomonas viridis

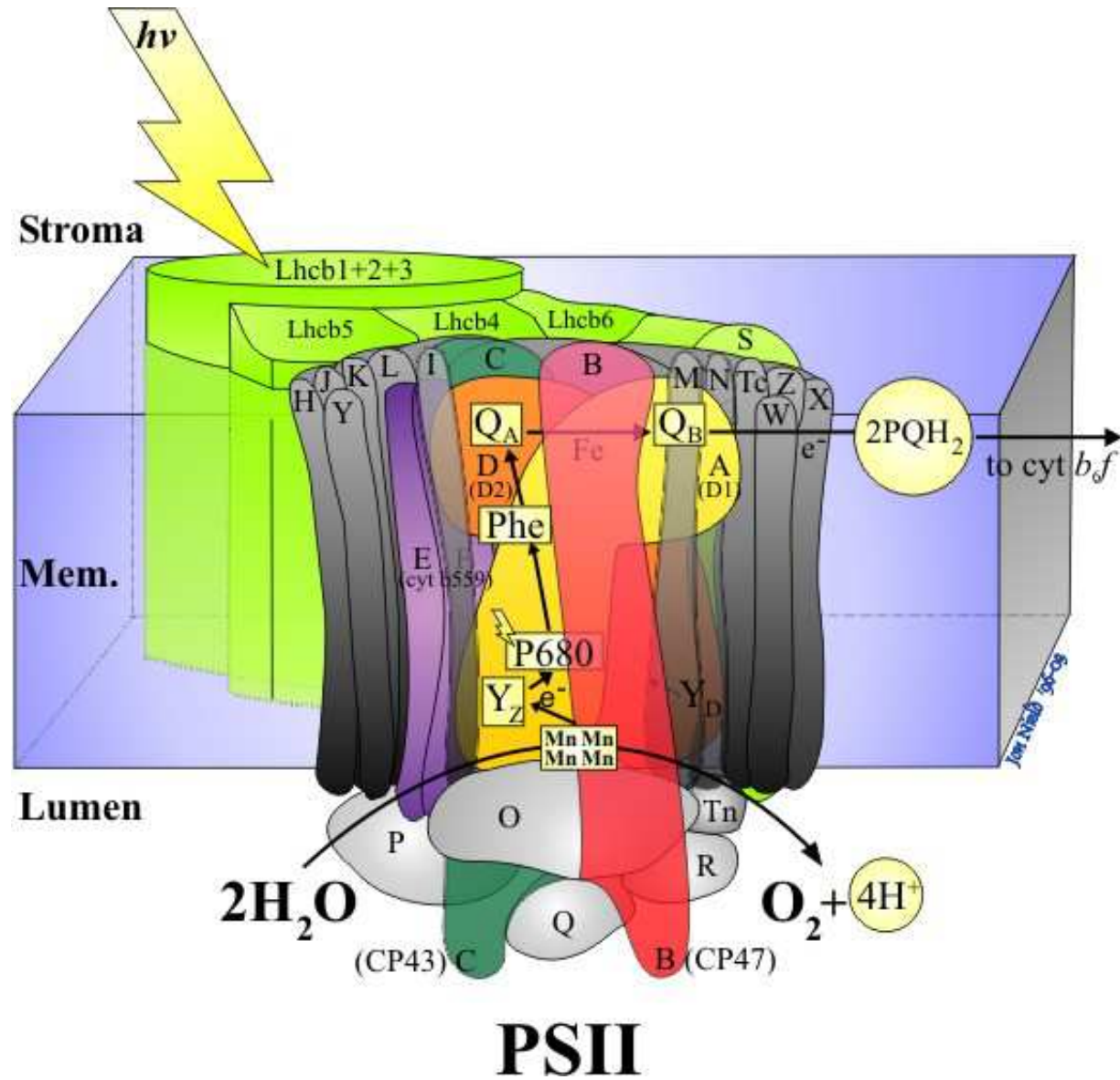
Risolta la struttura ai raggi X

1988, HUBER premio NOBEL

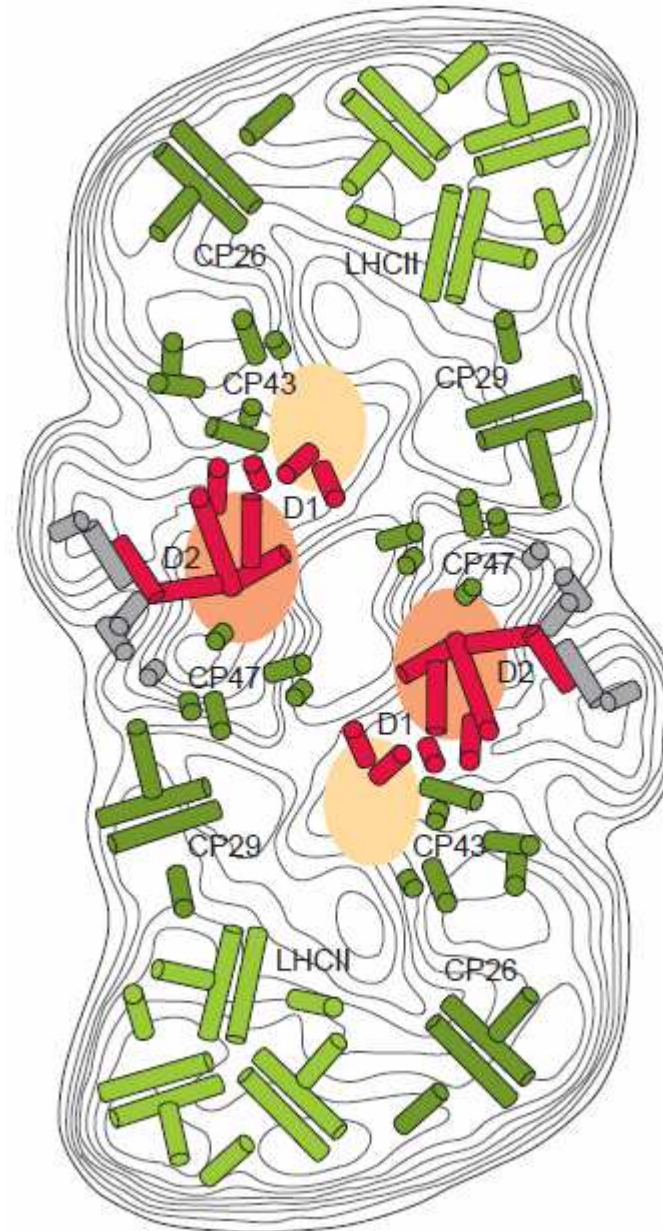
Struttura del centro di reazione del PSII del cianobatterio *Thermosynechococcus e.* (3.5 Å)



II fotosistema II (PSII)

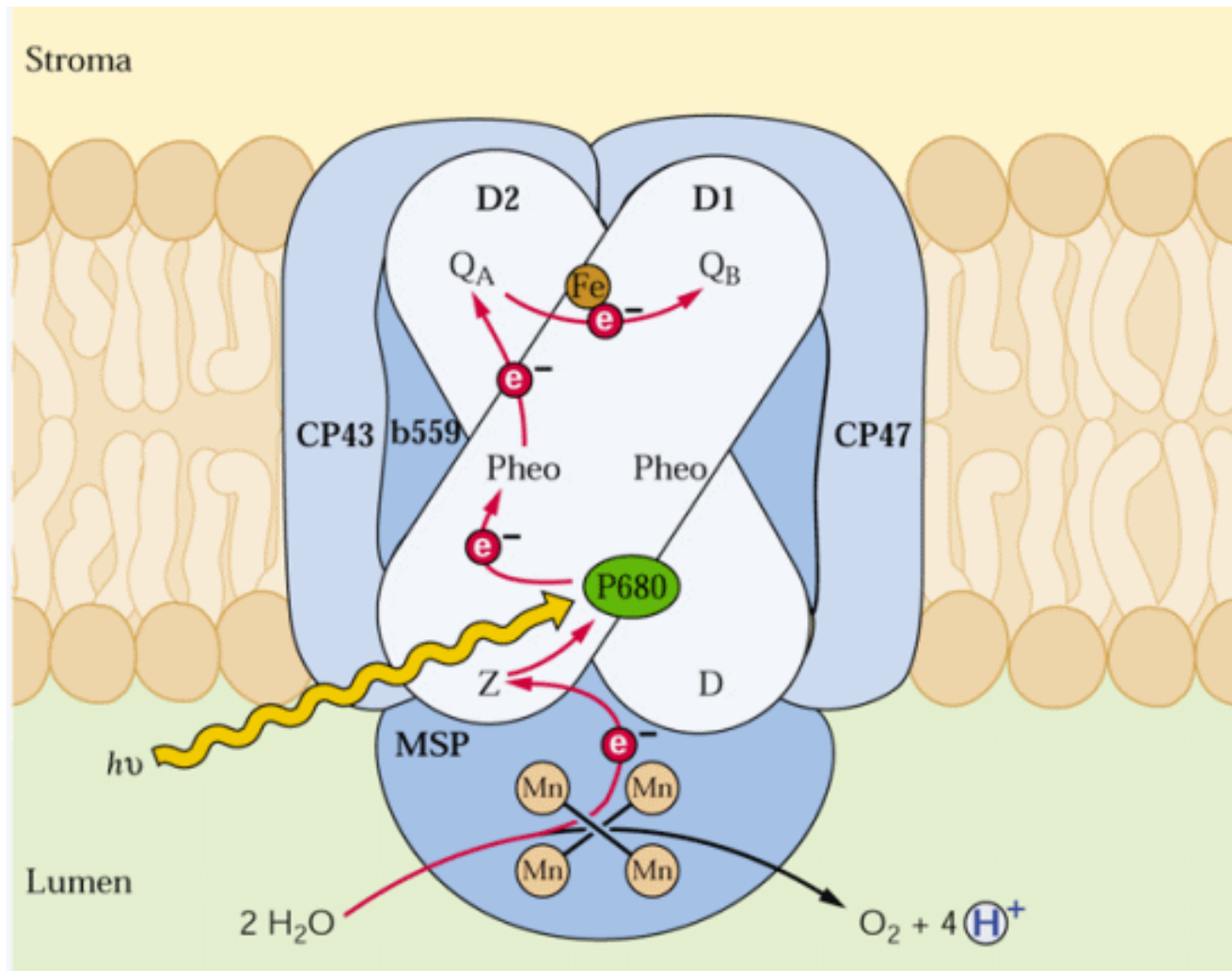


Struttura del PSII delle piante superiori al microscopio elettronico



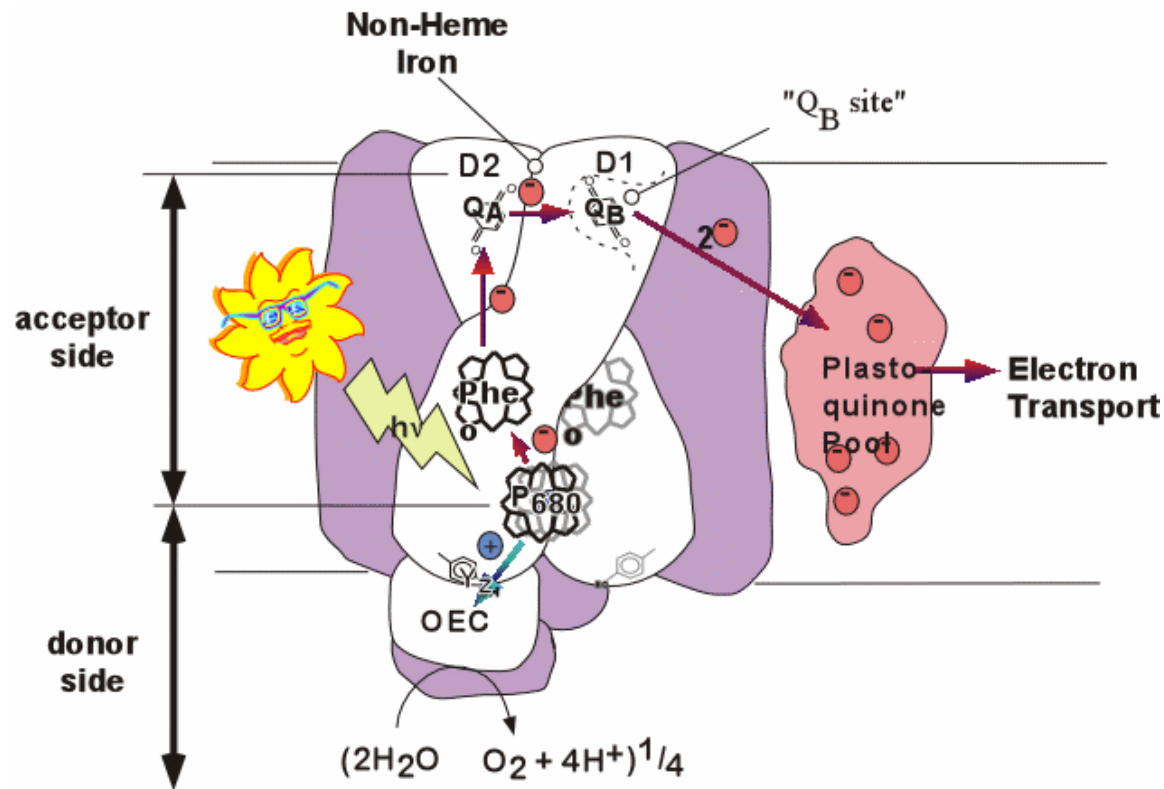
Supercomplesso proteico dimerico

Modello strutturale del centro di reazione del PSII

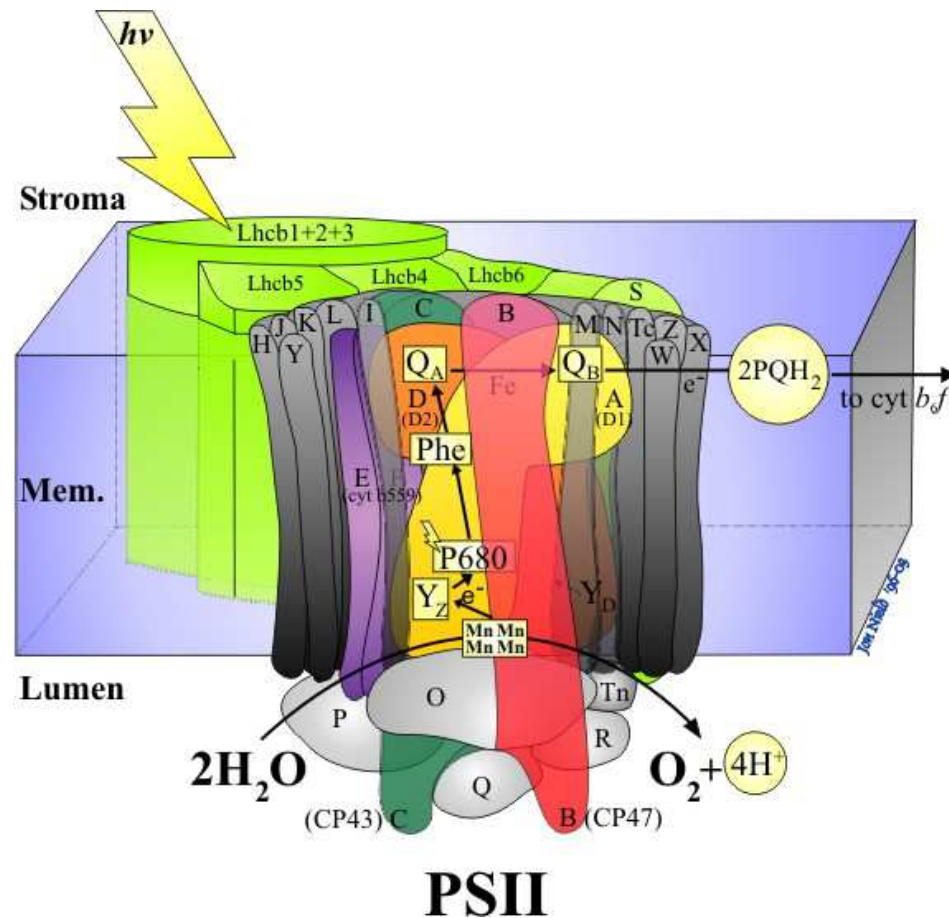


il PS-II funziona come un'acqua-plastochinone ossidoreduttasi

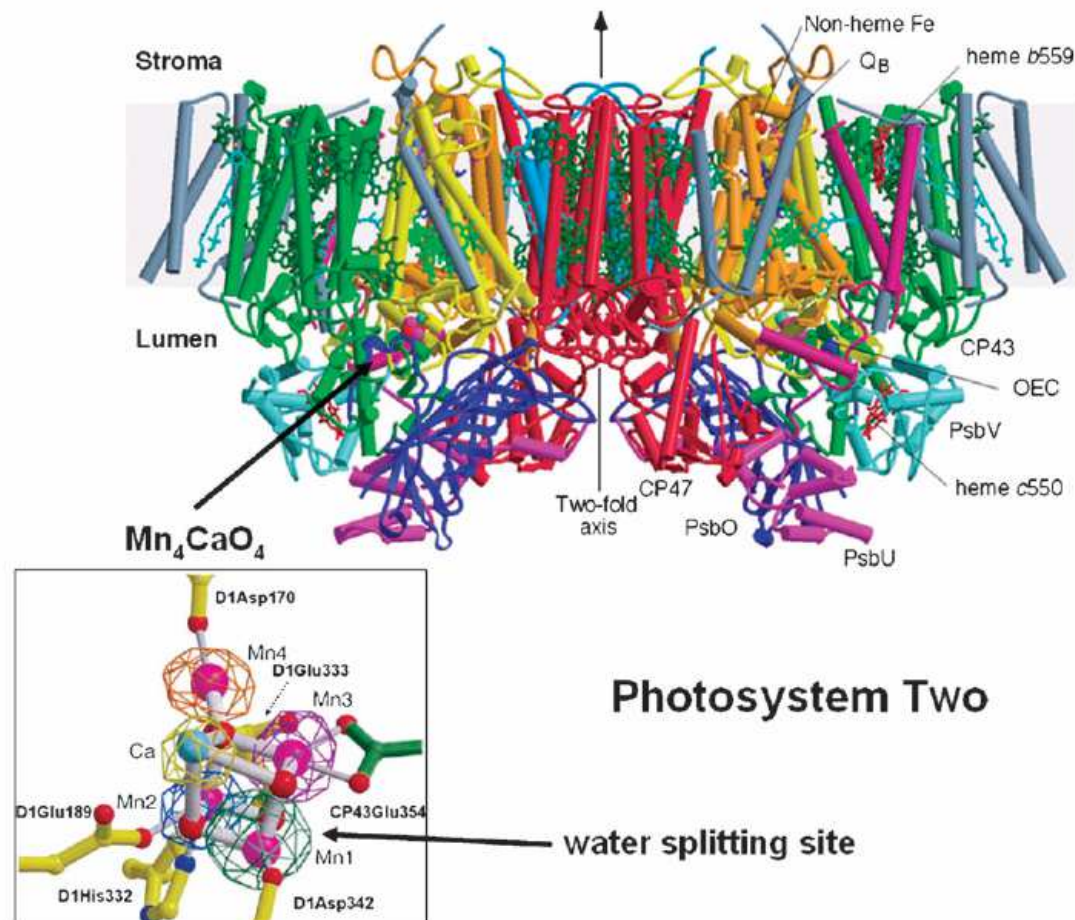
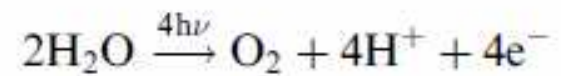
dipendente dalla luce



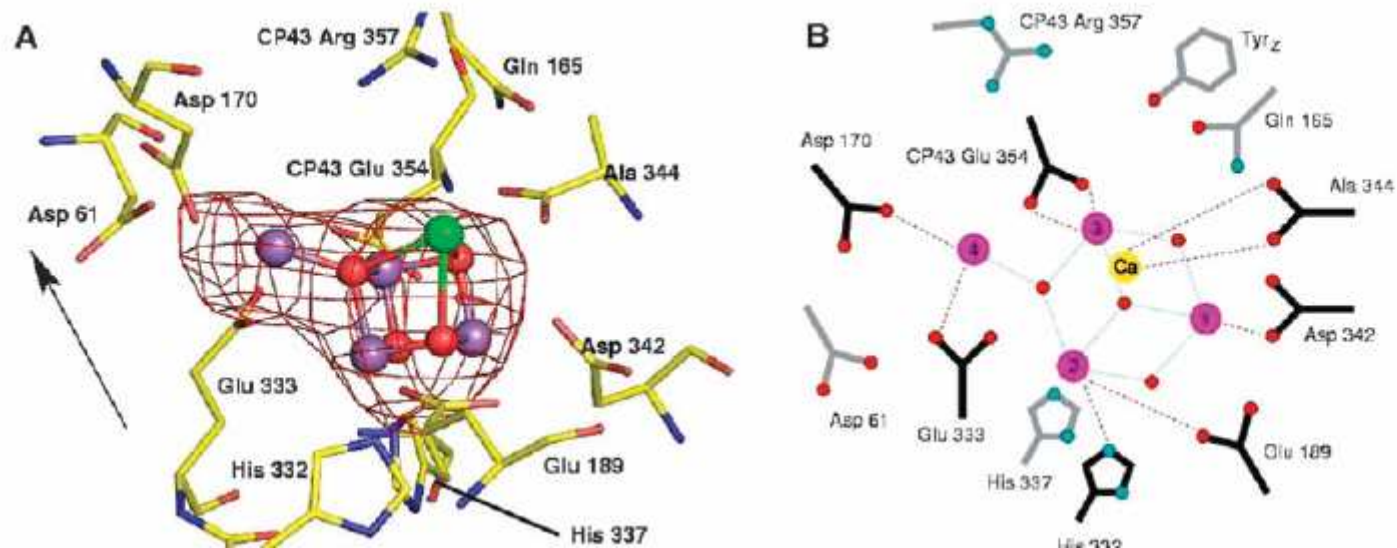
**L'ossidazione dell'acqua coinvolge
una complessa serie di reazioni
operate dal complesso che evolve
l'ossigeno, associato al PSII**



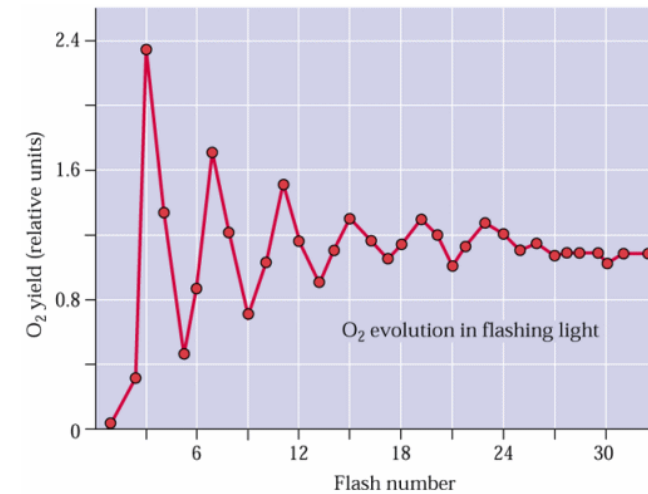
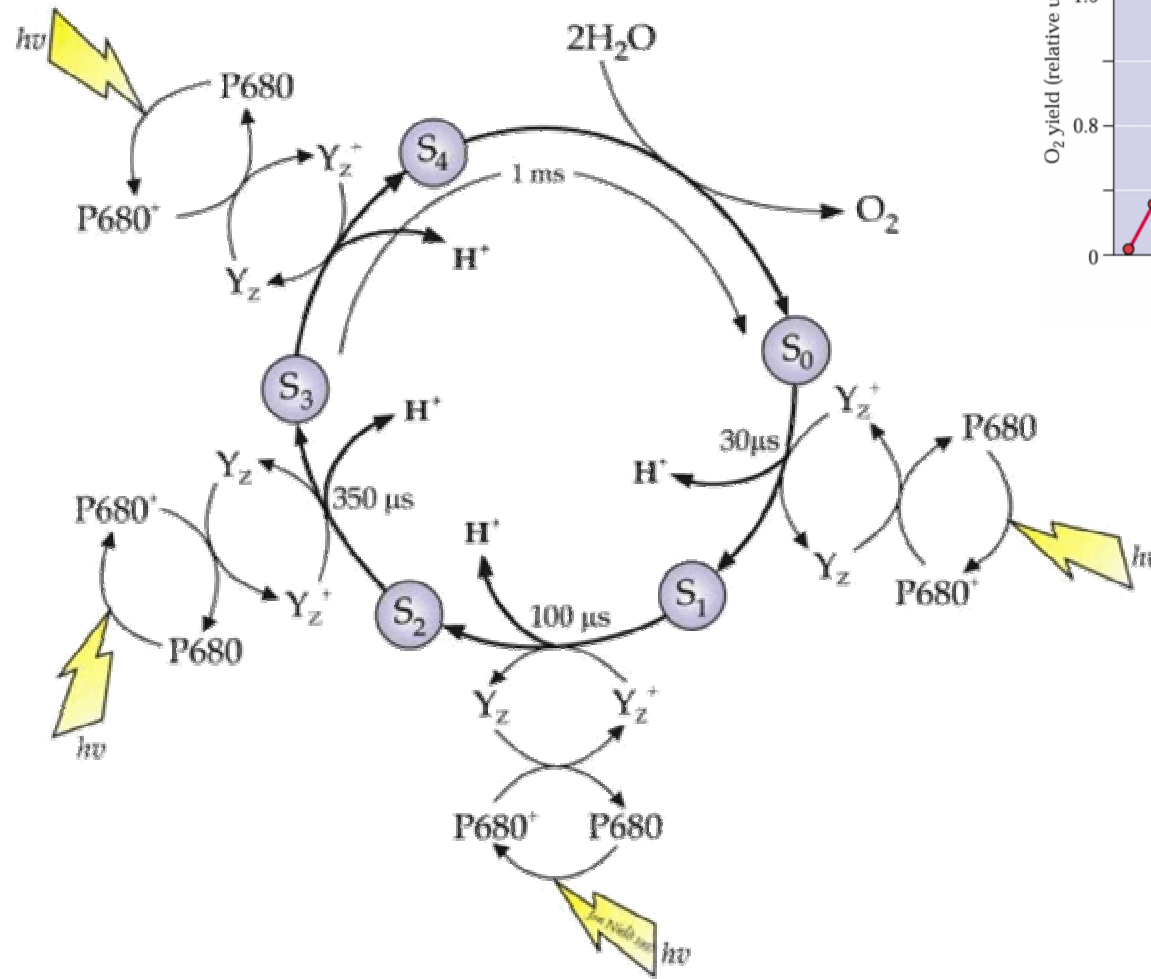
Complesso che evolve
l'ossigeno



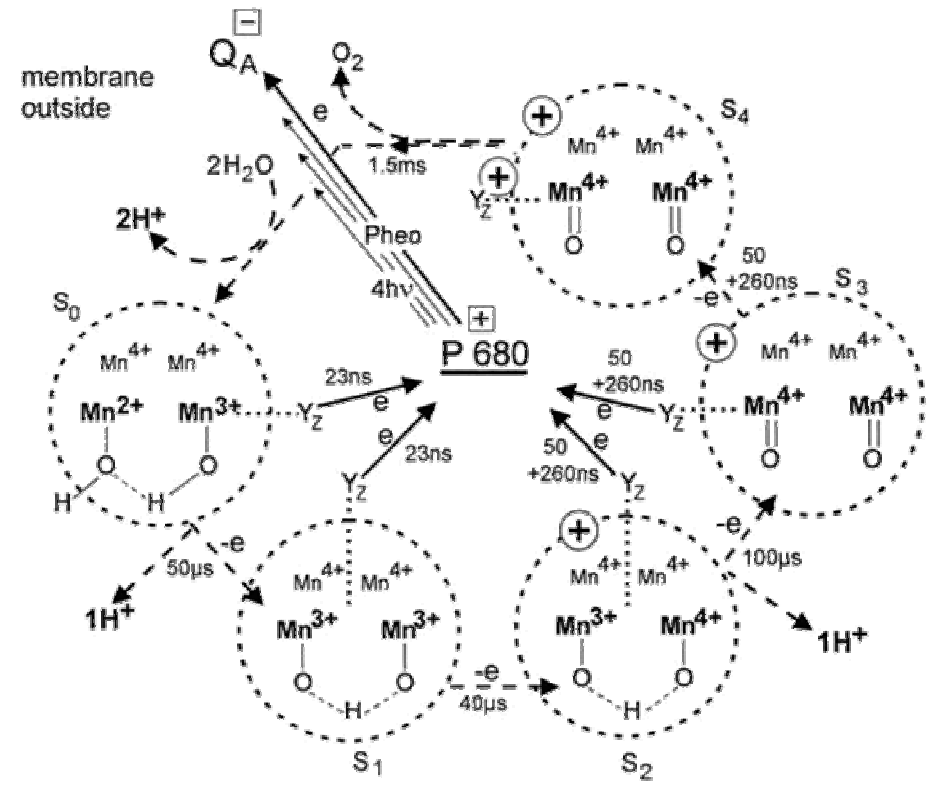
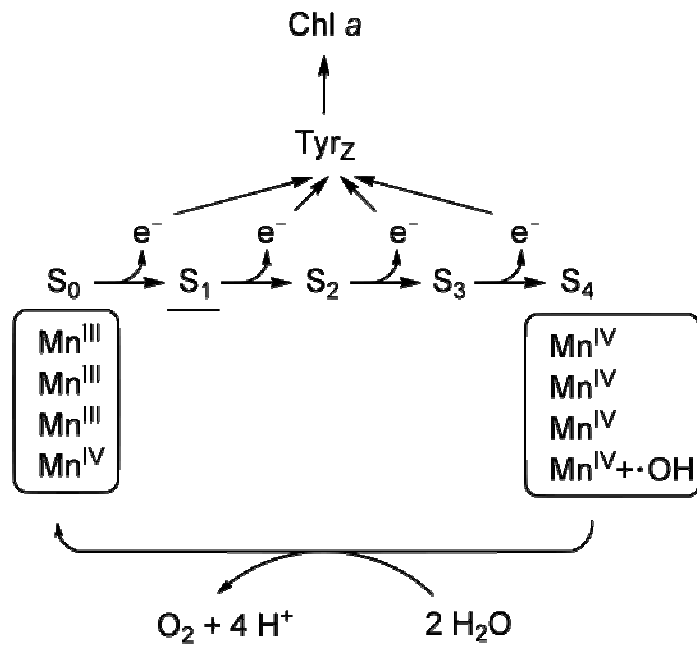
Cluster Mn_3CaO_4 (CUBANO)

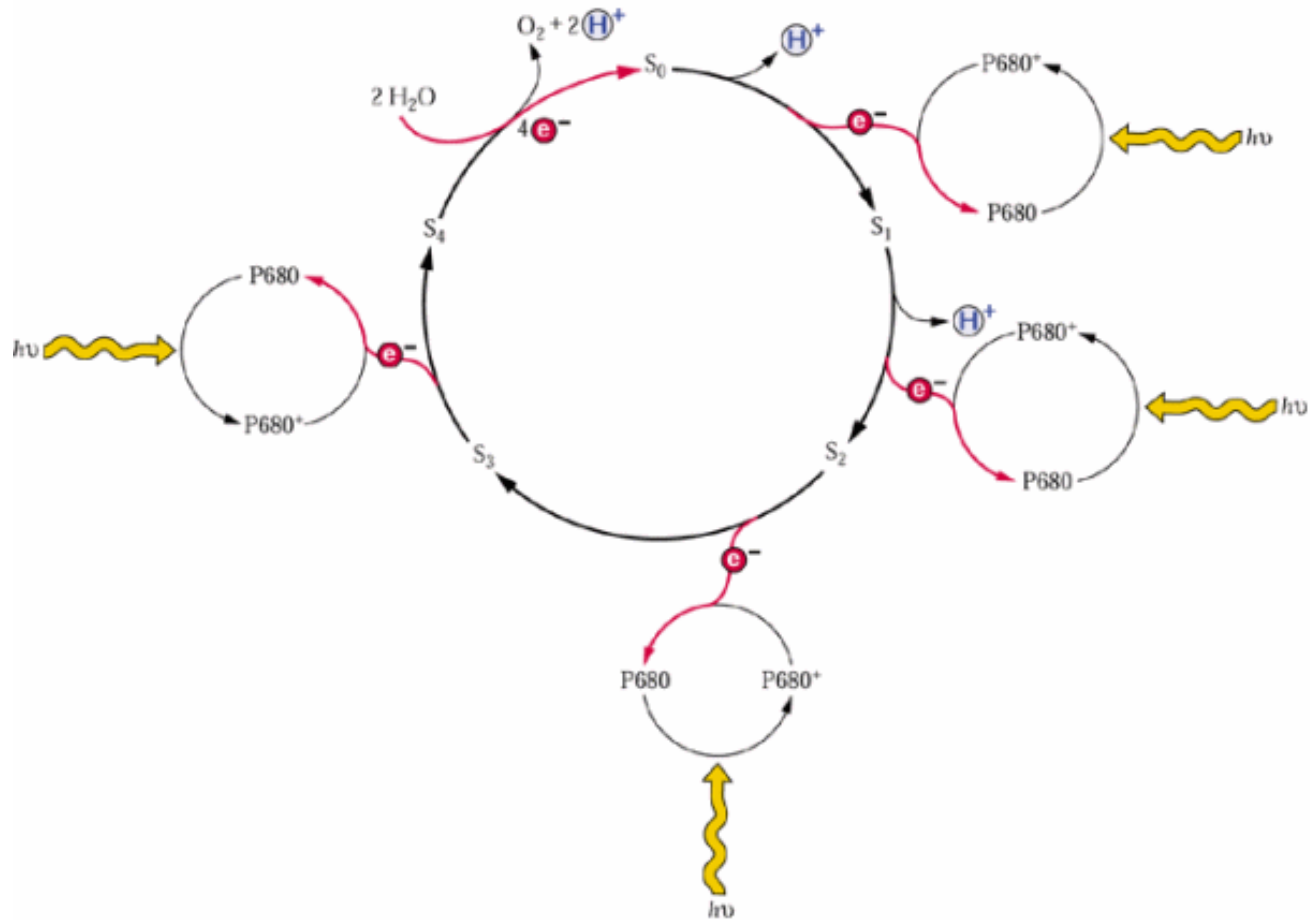


Meccanismo di ossidazione dell'acqua da parte dell'OEC



Si ha sviluppo di O_2 ogni 4 lampi di luce





L'OEC esiste in 5 stati di ossidazione S_0 - S_4 ; solo S_4 , il più ossidato, è in grado di ossidare l'acqua

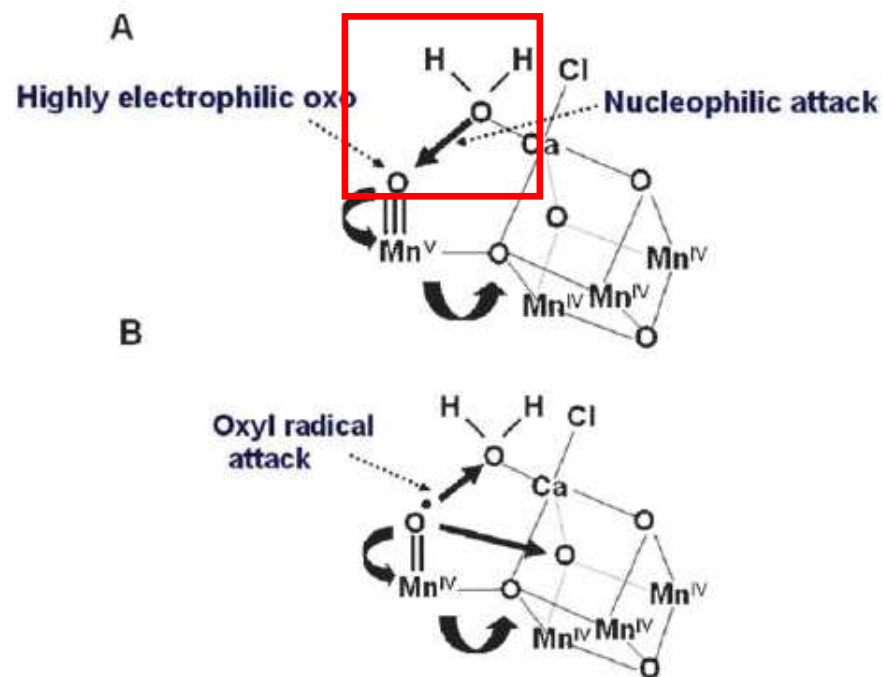
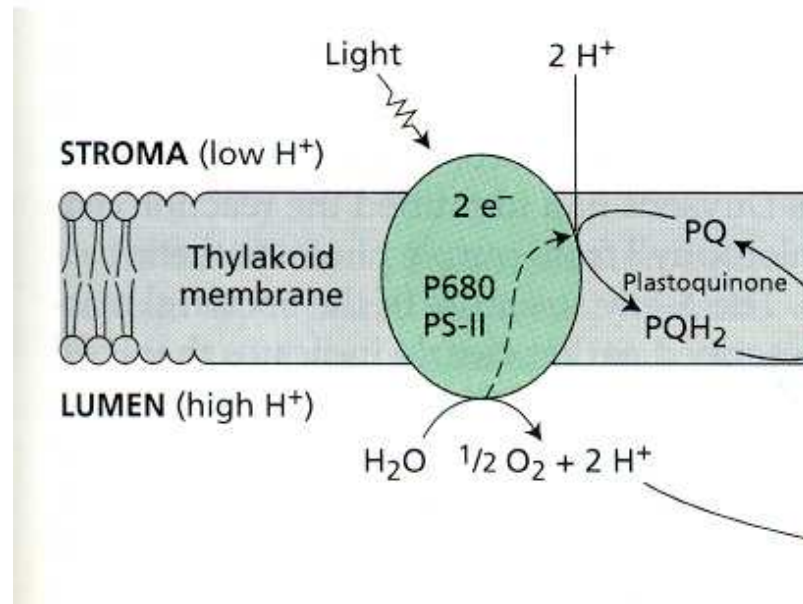


Fig. 8 Two different mechanisms for the final step of the S-state cycle when the dioxygen bond of O_2 is formed. (A) Mechanism 1. The very high oxidation state of the Mn-cluster, particularly the Mn ion outside the Mn_3CaO_4 -cubane, leads to a highly electron deficient oxo (after deprotonation of water molecules during the S-state cycle). Nucleophilic attack by the hydroxide of the second substrate water within the coordination sphere of Ca^{2+} leads to O_2 formation. (B) Mechanism 2. The formation of a oxyl radical after deprotonation of the substrate water molecule ligated to the Mn outside the cubane leads to a radical attack of an oxo-ligand within the Mn_3CaO_4 -cubane.

La foglia artificiale.....



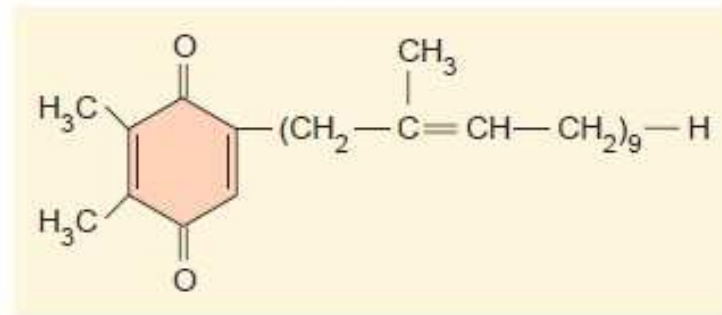
James Barber



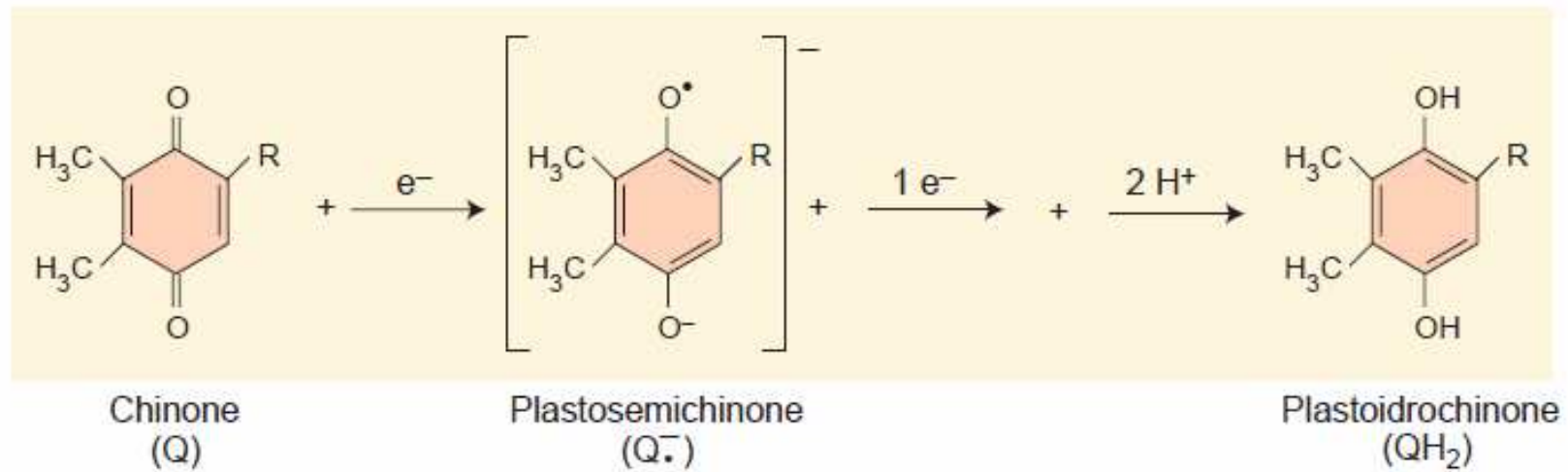
**i due protoni che si formano con
l'ossidazione dell' H_2O si trovano
all'interno del lumen**

PLASTOCHINONE

vv

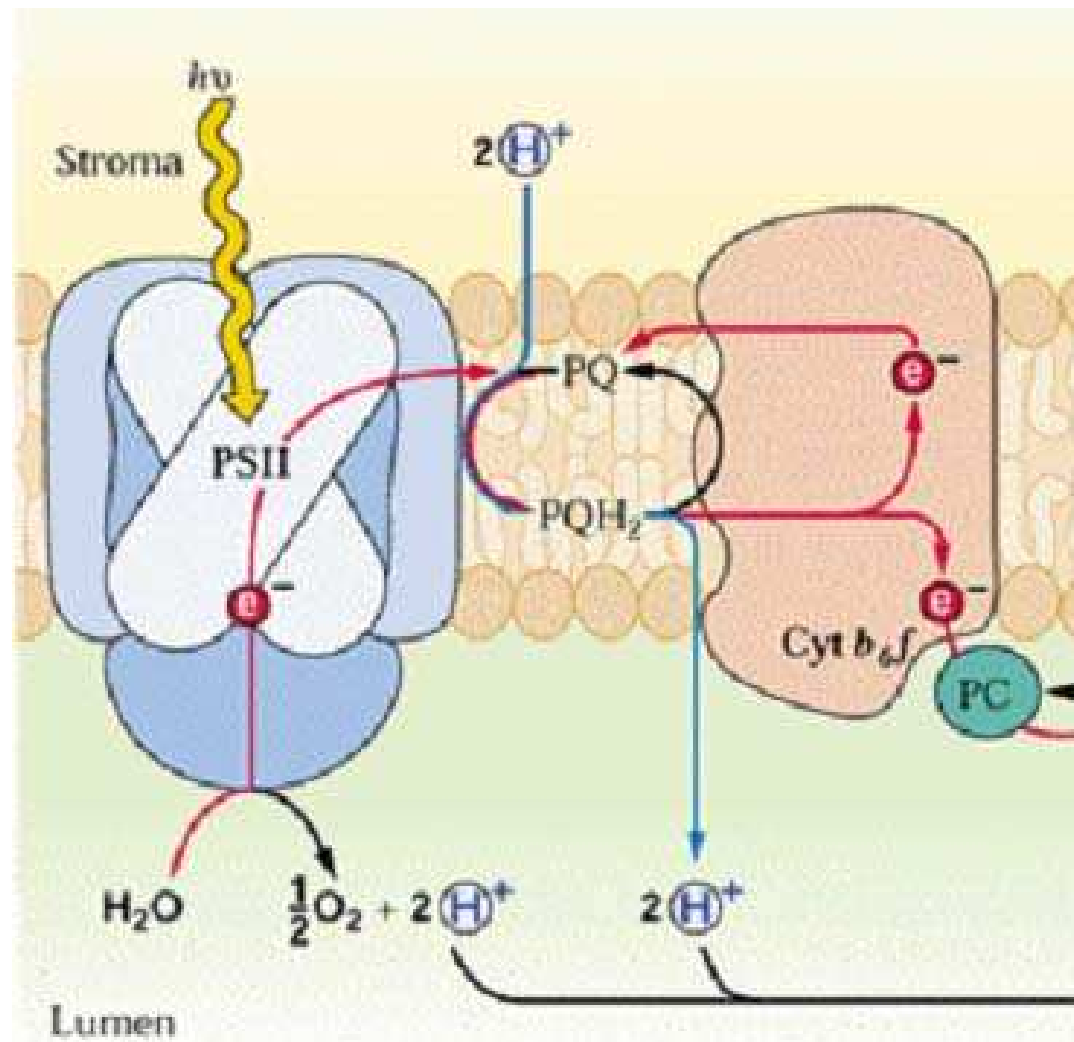


Plastochinone

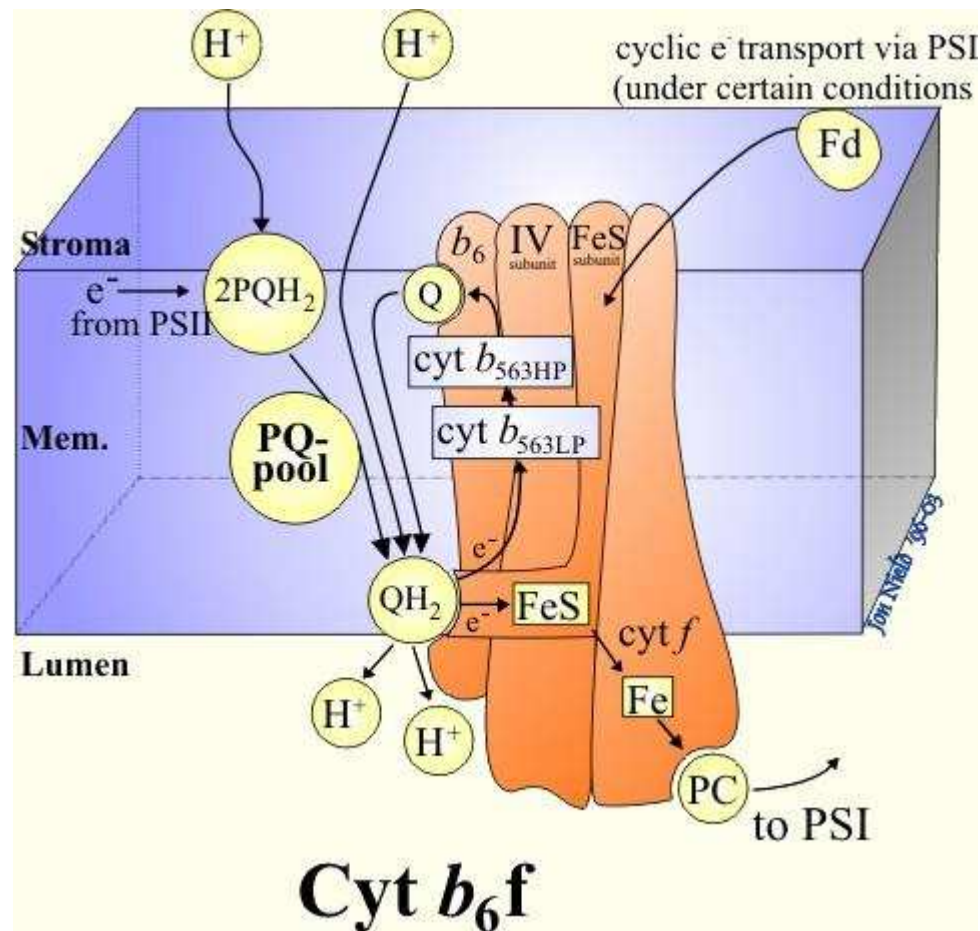


È un trasportatore di elettroni e protoni

plastoquinone → citocromo b_6f



CITOCROMO *b6f*

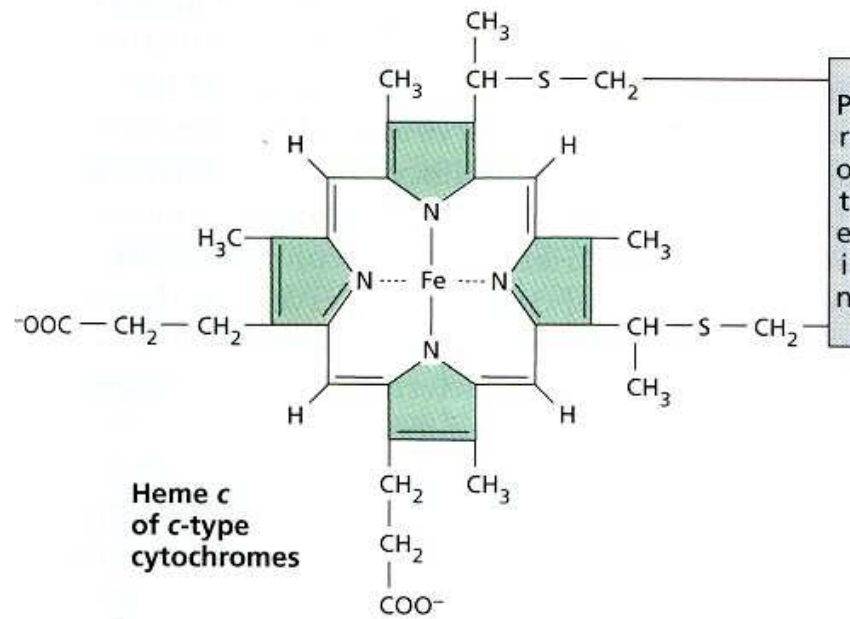
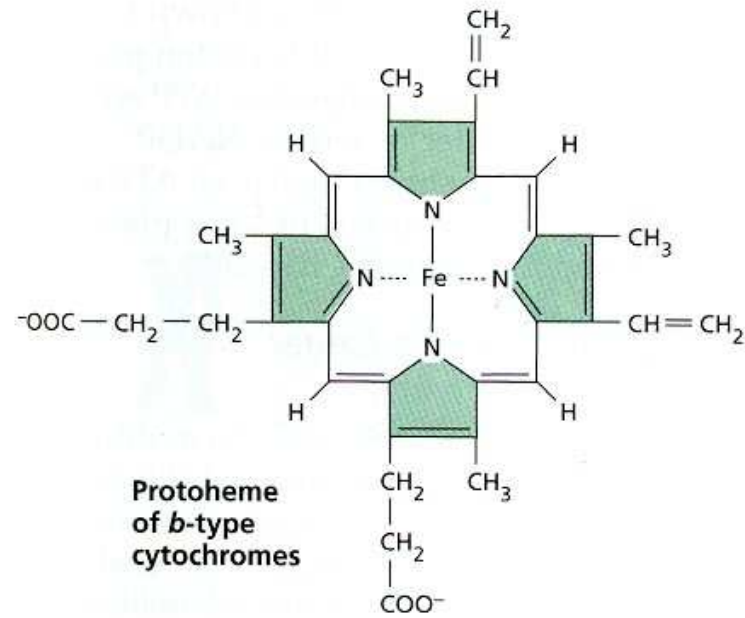


contiene tre carriers di elettroni:

Citocromo di tipo b (cyt b_6 , due gruppi eme)

Citocromo di tipo c (cyt *f*, un gruppo eme)

Proteina di Rieske (gruppo FeS)



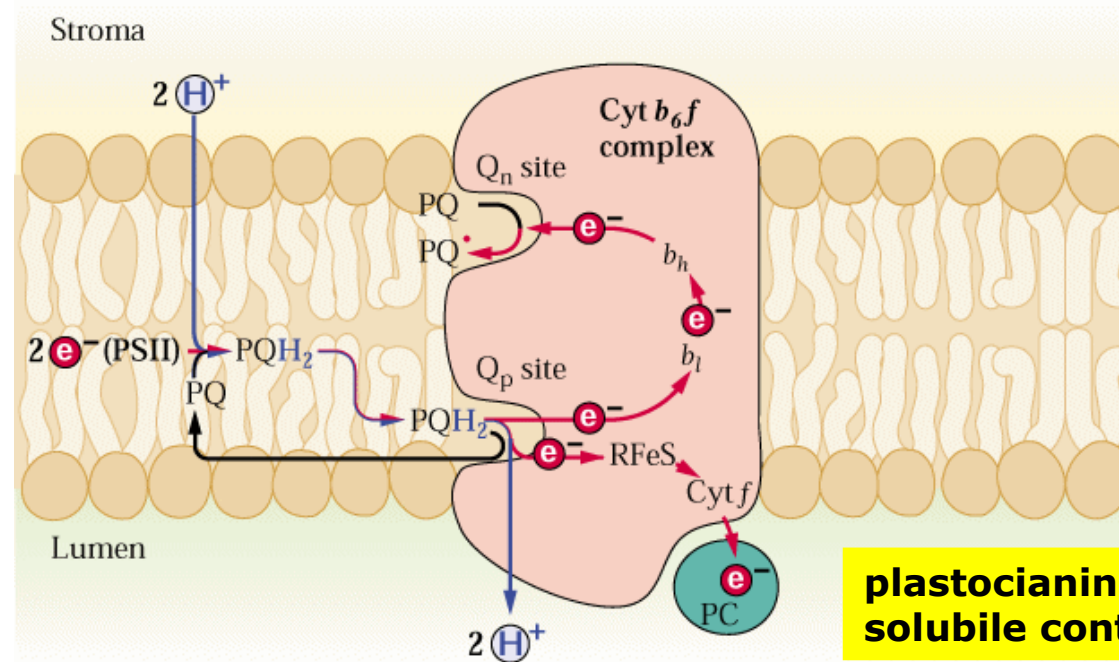
CICLO Q

ossidazione plastoquinone

un elettrone va
verso il PS-I

un elettrone innesca un
processo ciclico

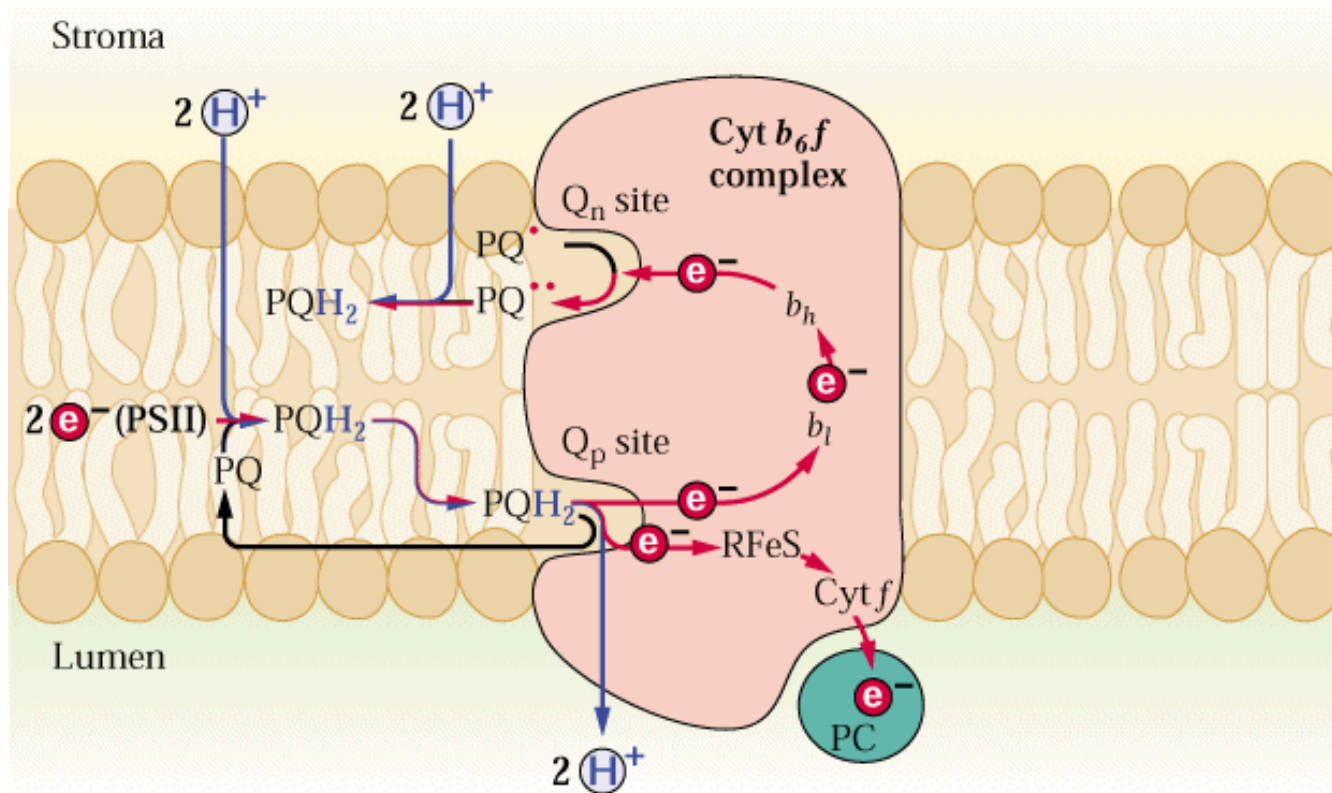
(A) First turnover



**plastocianina = proteina
solubile contenente rame**

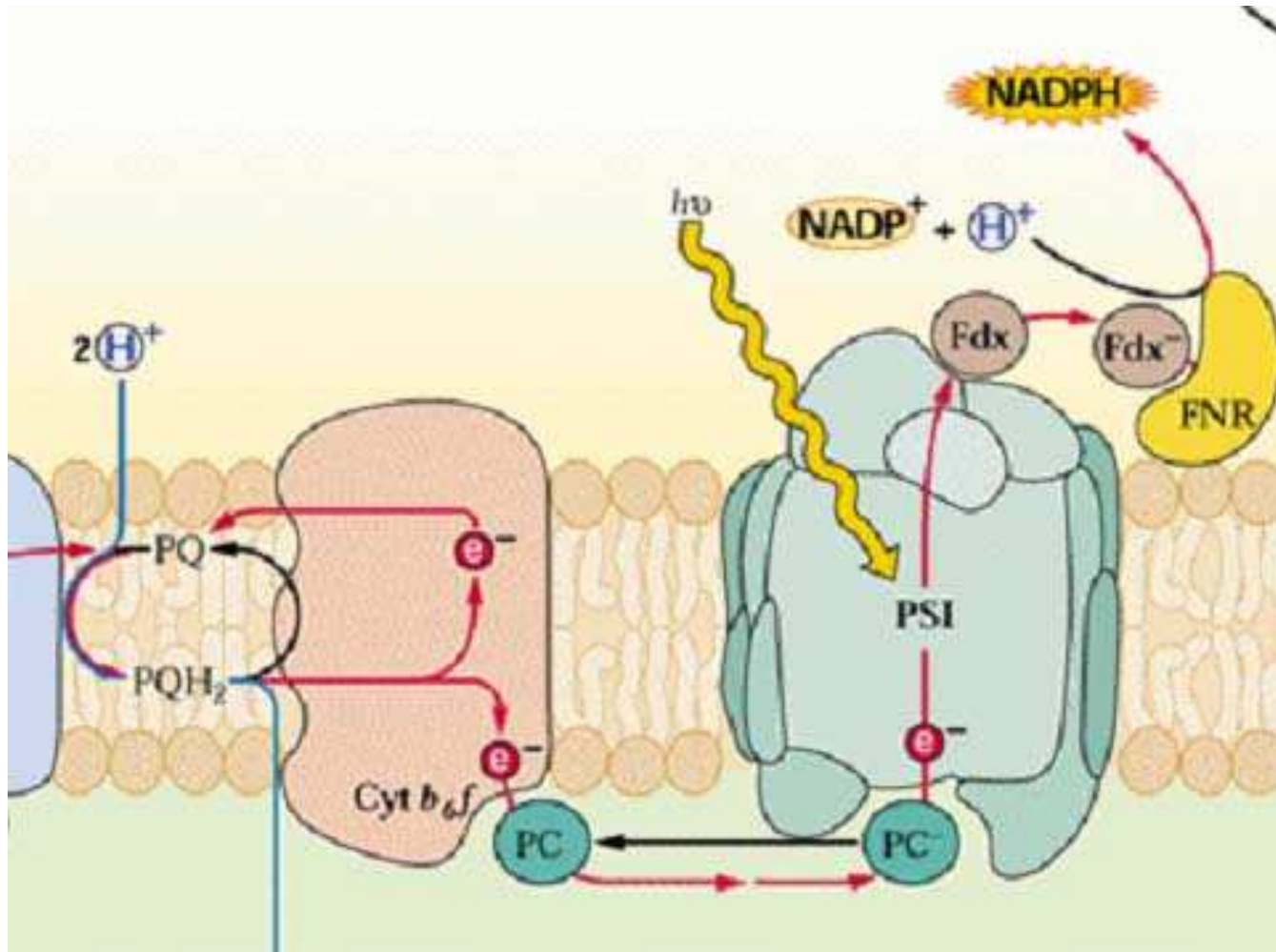
per la formazione di PQH_2 vengono
prelevati due protoni dello stroma

(B) Second turnover

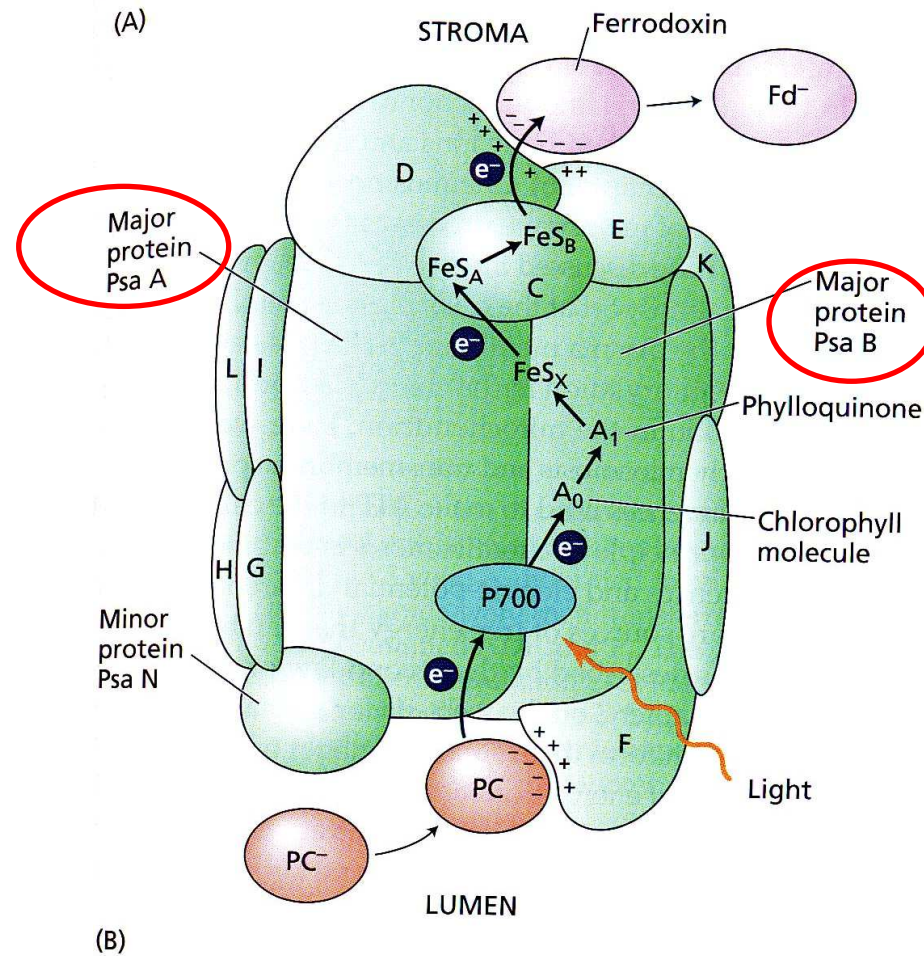


risultato finale: 4 protoni traslocati/2 elettroni trasferiti

Dalla plastocianina al fotosistema I



fotosistema I



Modello strutturale del centro di reazione del PSI

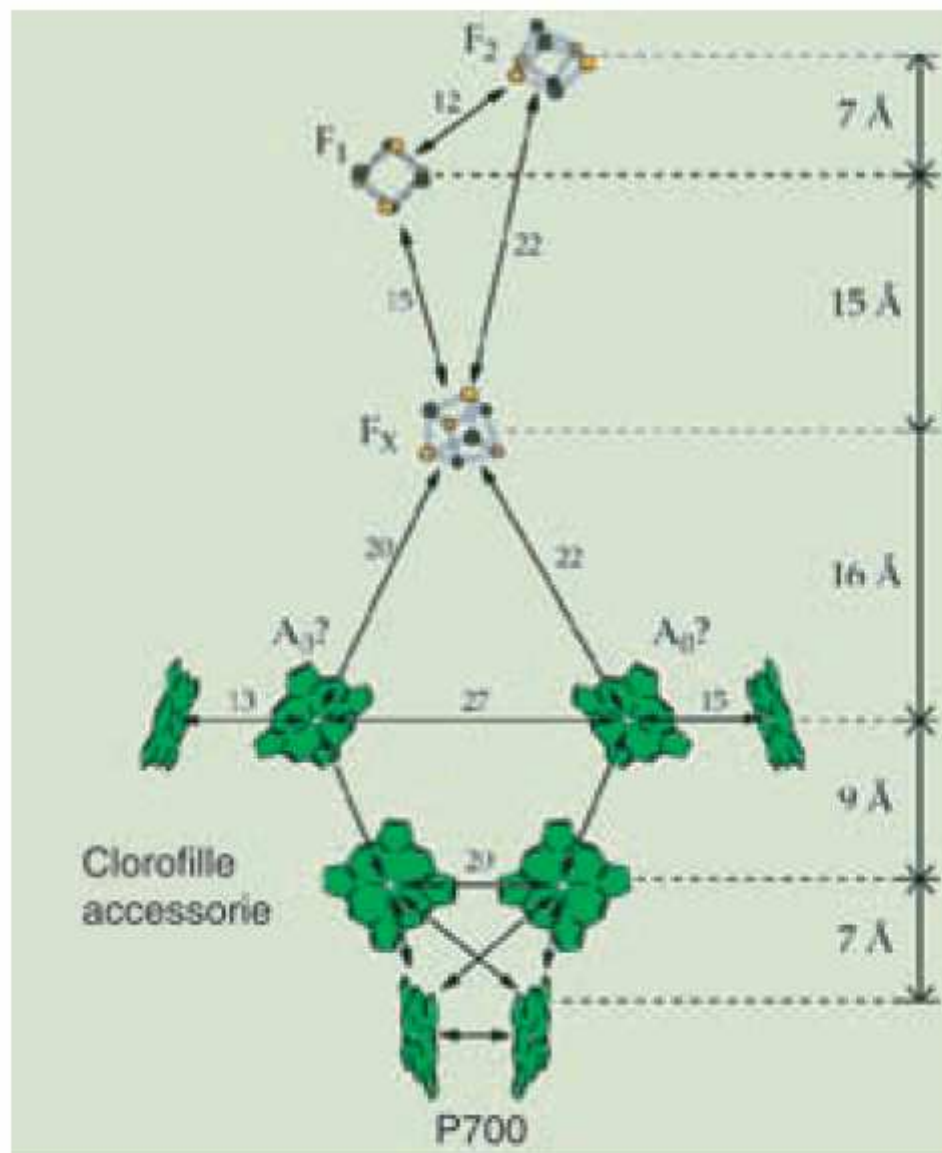
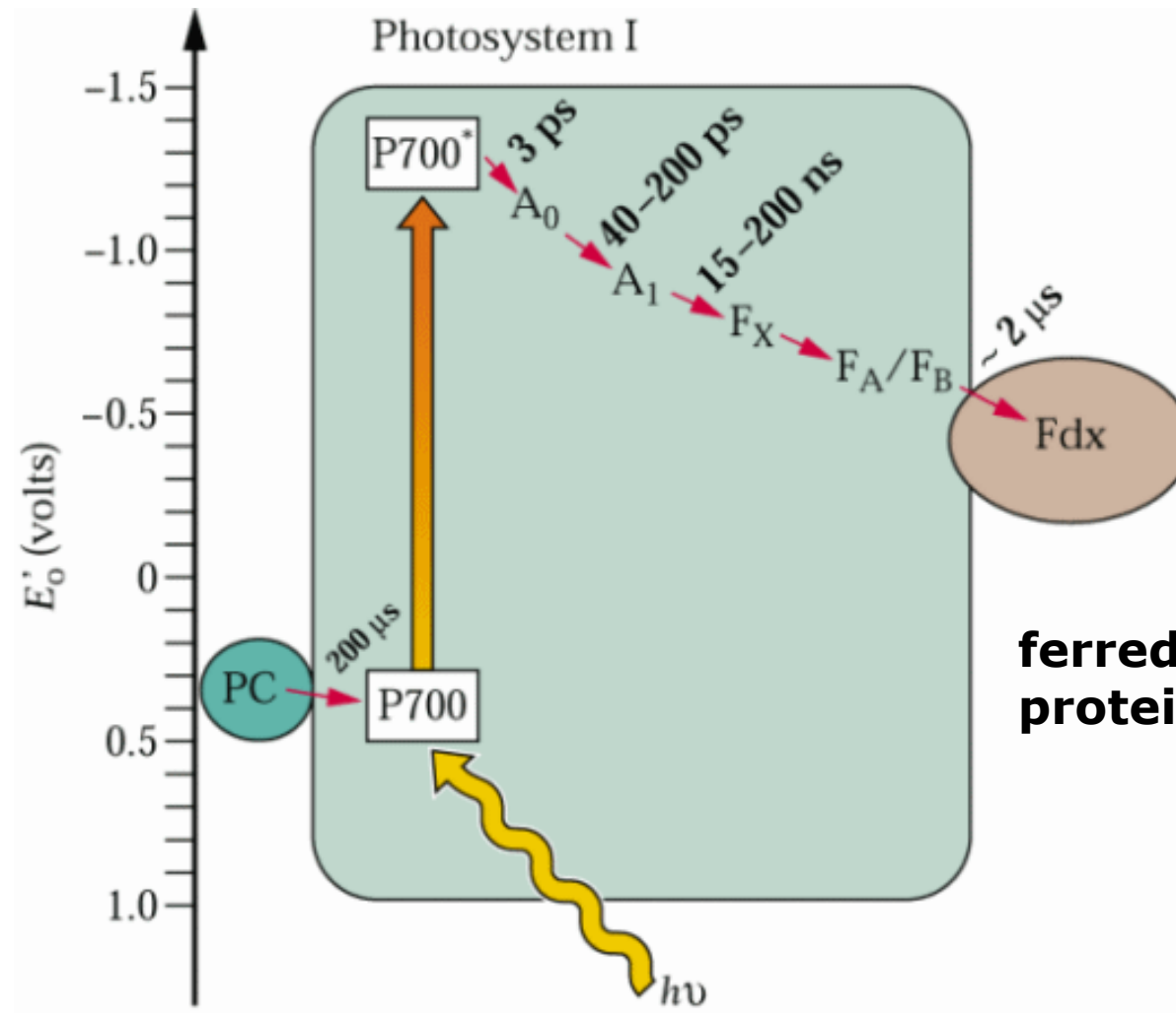


Figura S7.8A Modello di organizzazione dei carriers di elettroni nel PSI (Da Schubert *et al.* 1997).



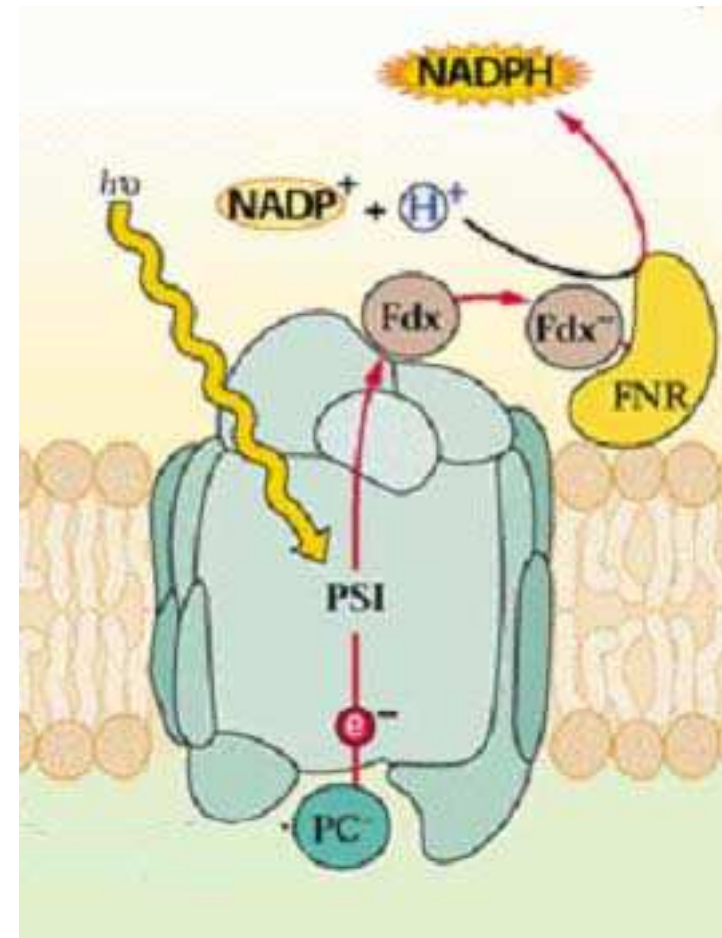
**ferredossina
proteina solubile Fe-S**

**il PS-I funziona come una
plastocianina-ferredossina
ossidoreduttasi luce-dipendente**

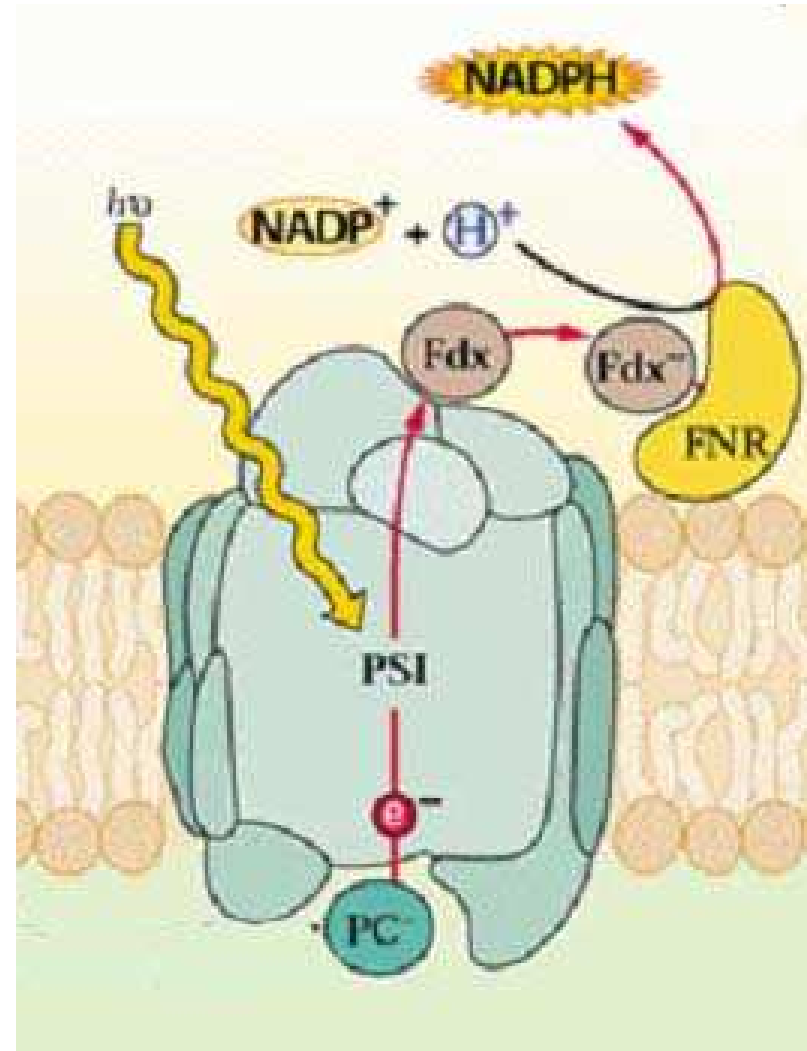
**la ferredossina non trasferisce gli elettroni
direttamente al NADP^+**

**ferredossina- NADP^+ reduttasi
(FNR)**

enzima contenente FAD



**durante la riduzione del NADP^+
a NADPH un protone viene
prelevato dallo stroma**



la ferredossina oltre a ridurre il NADP^+ fornisce elettroni per la riduzione del nitrato nel cloroplasto e per la regolazione di alcuni enzimi del ciclo di Calvin

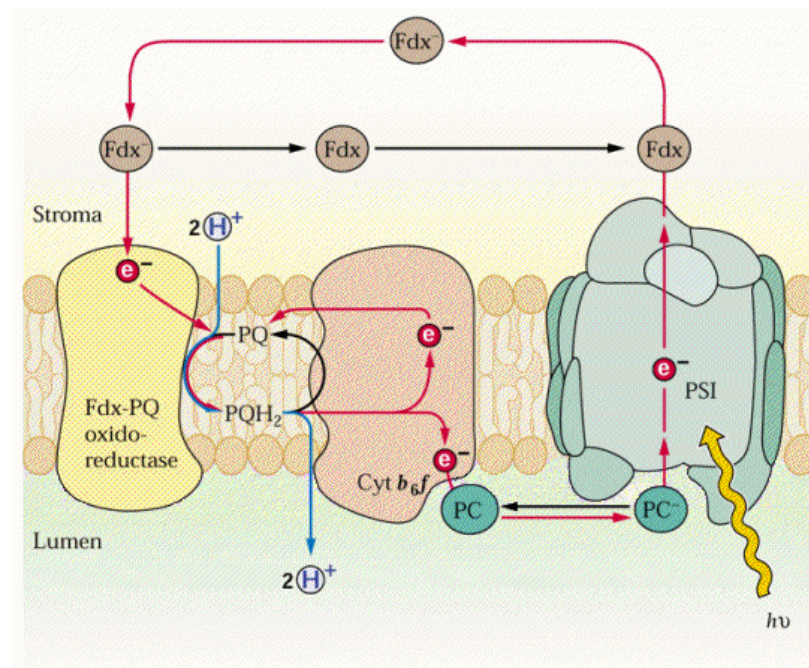
Una parte del Cyt b6-f si trova nella regione stromatica dei tilacoidi:

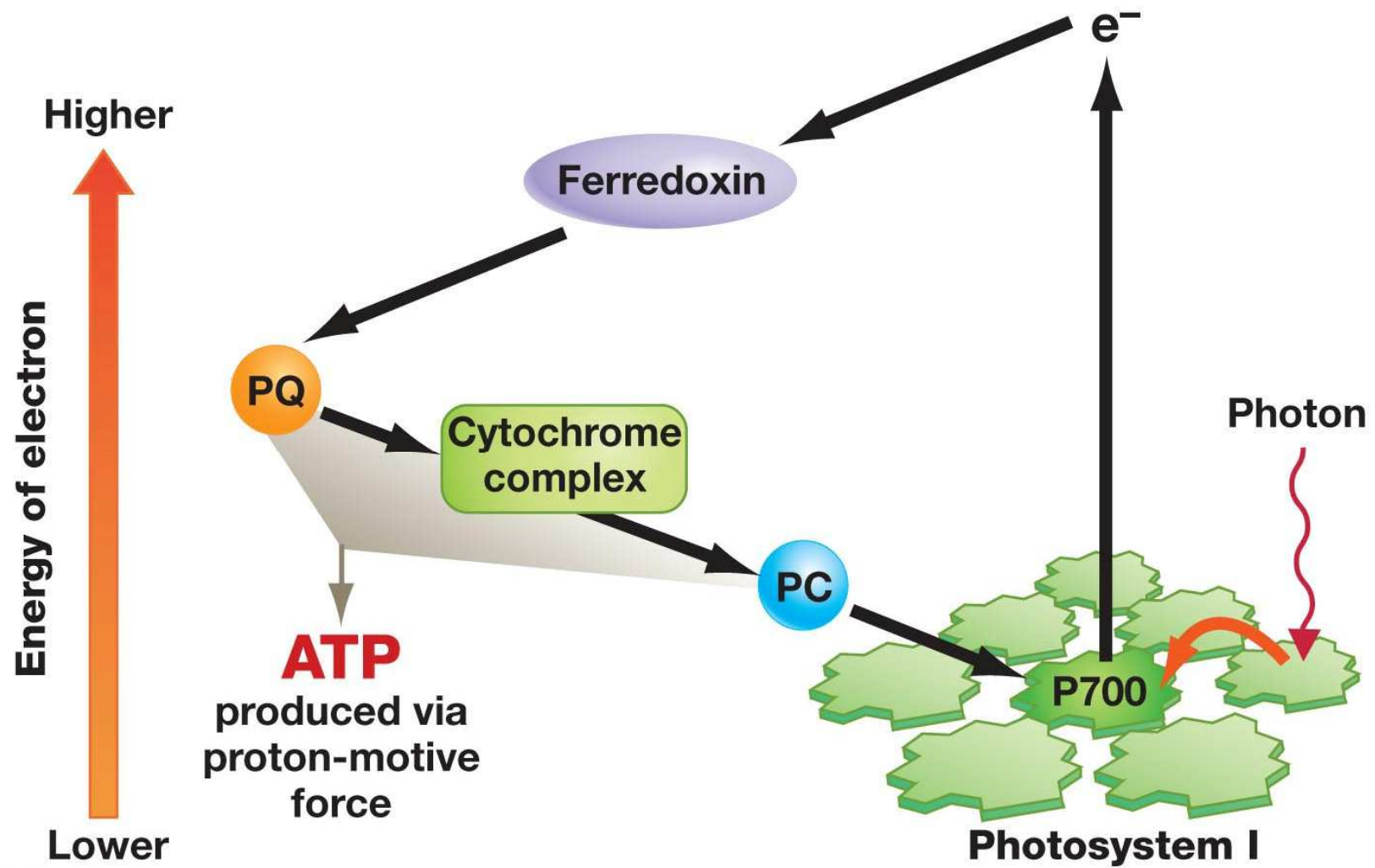
flusso ciclico di elettroni

dal PSI al Cyt b6-f e di nuovo al PSI

- Accoppiato alla traslocazione di protoni nel lumen
- Sintesi di ATP senza ossidazione dell'acqua e riduzione di NADP^+

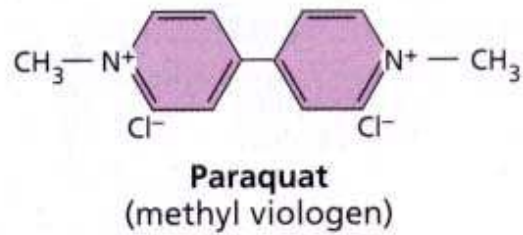
Il flusso ciclico di elettroni è la fonte di ATP nelle cellule della guaina del fascio di piante C4 che mancano di PSII



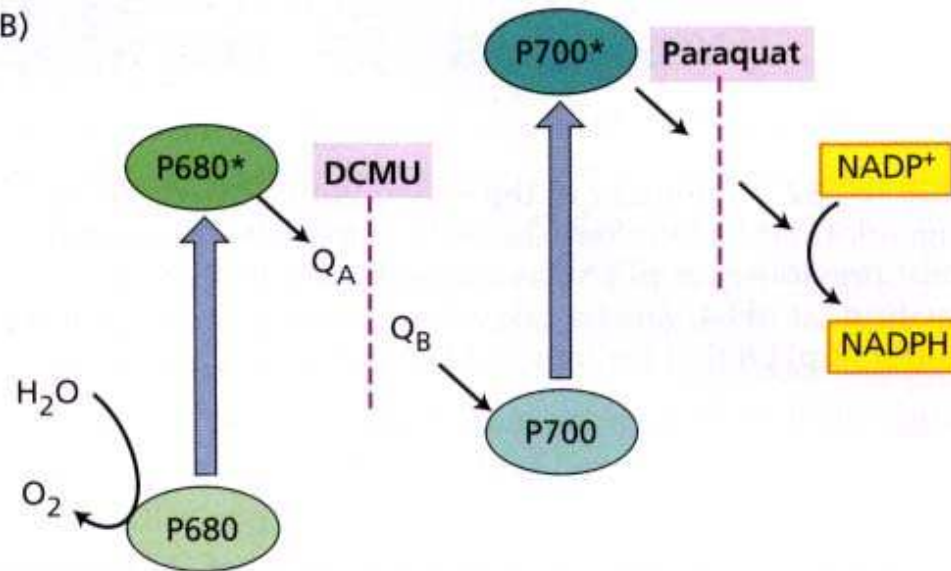


Alcuni erbicidi bloccano il trasporto fotosintetico degli elettroni

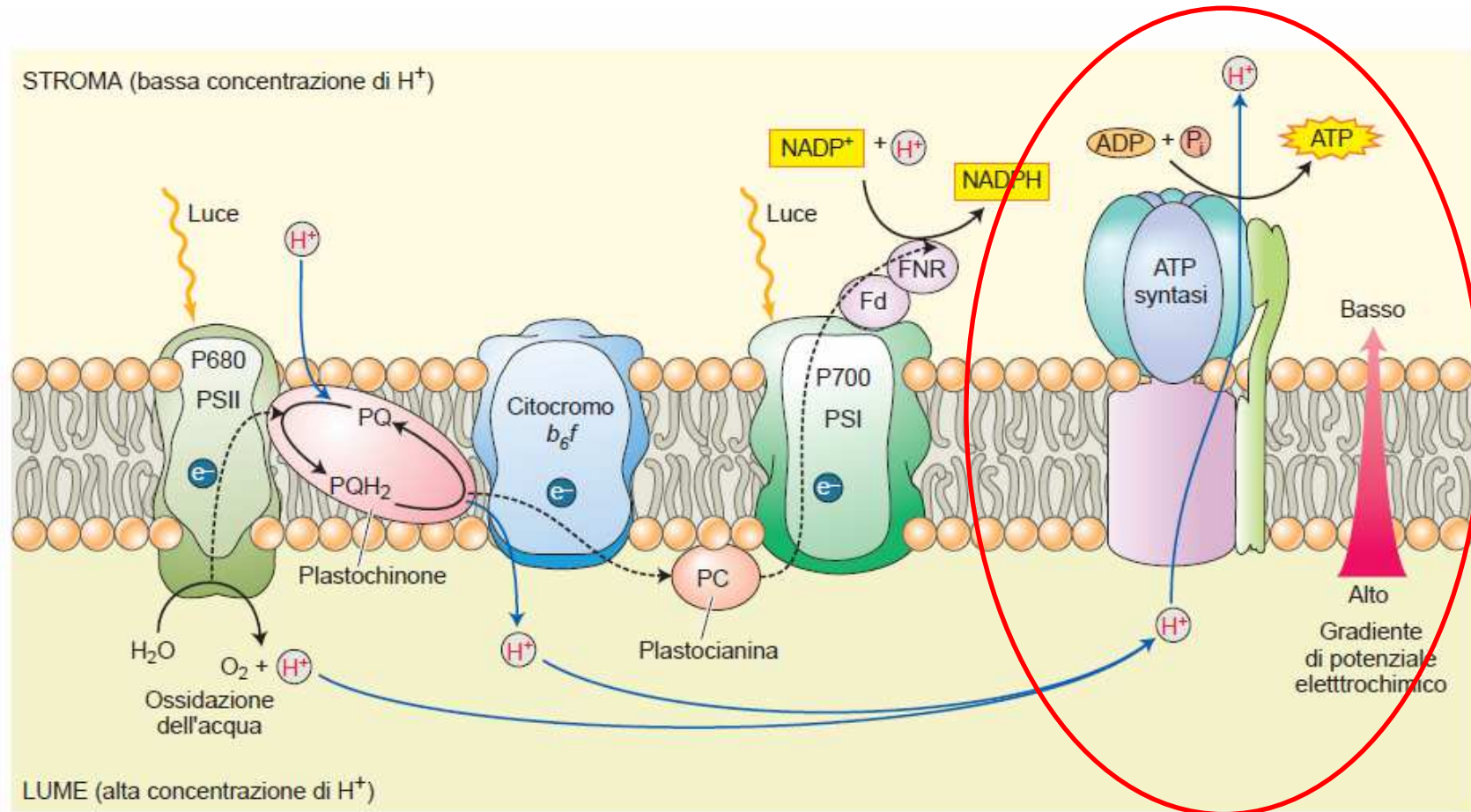
(A)



(B)



Sintesi di ATP: FOTOFOSFORILAZIONE

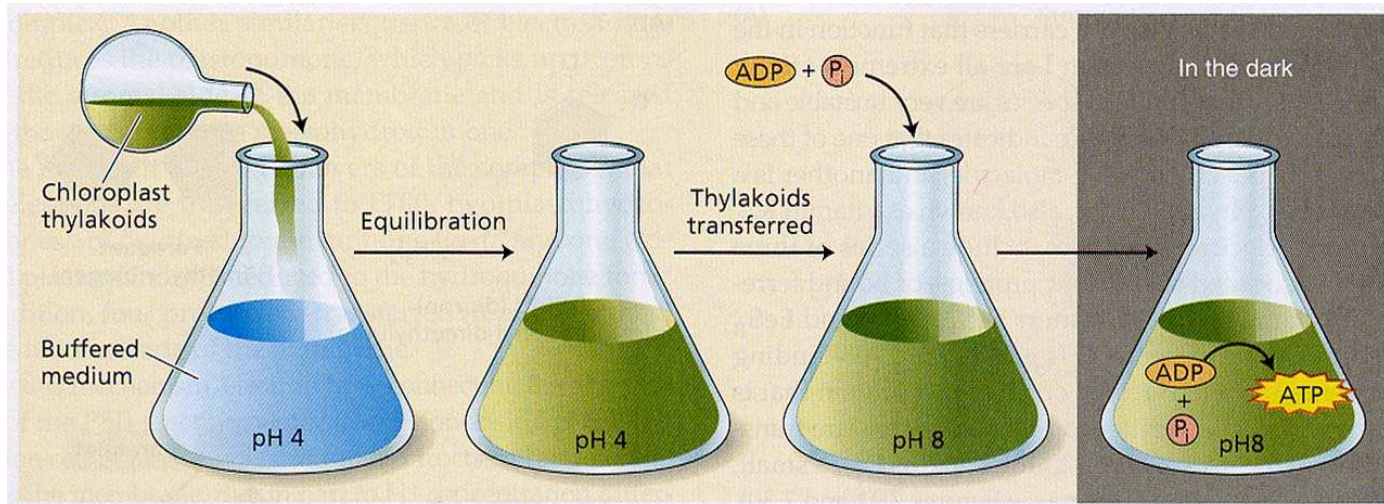


Arnon 1950

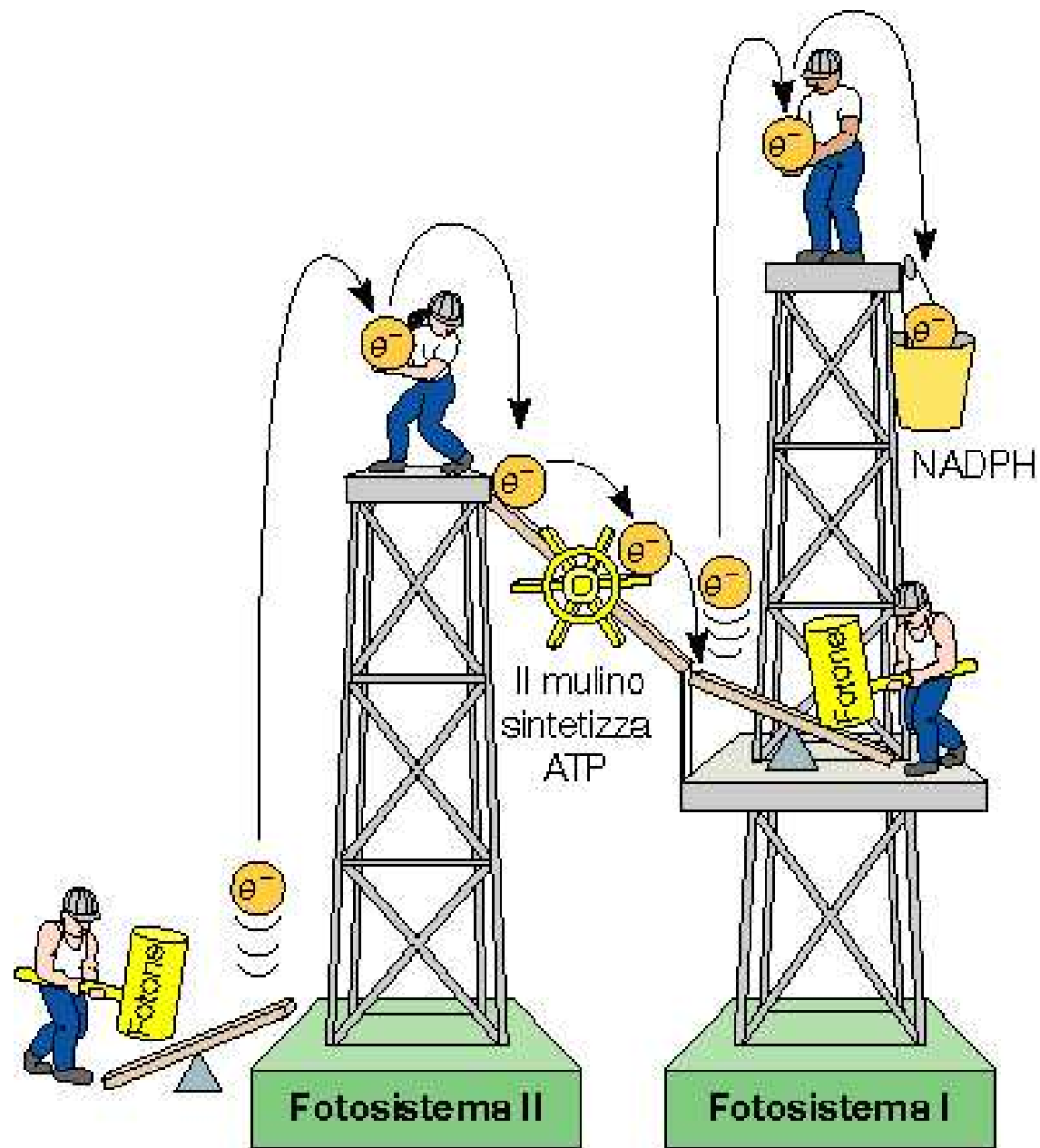
LA sintesi chemiosmotica di ATP

Il movimento degli elettroni produce un gradiente di pH tra lumen dei tilacoidi (acido) e stroma (basico) che viene utilizzato come fonte di energia per la sintesi di ATP nello stroma

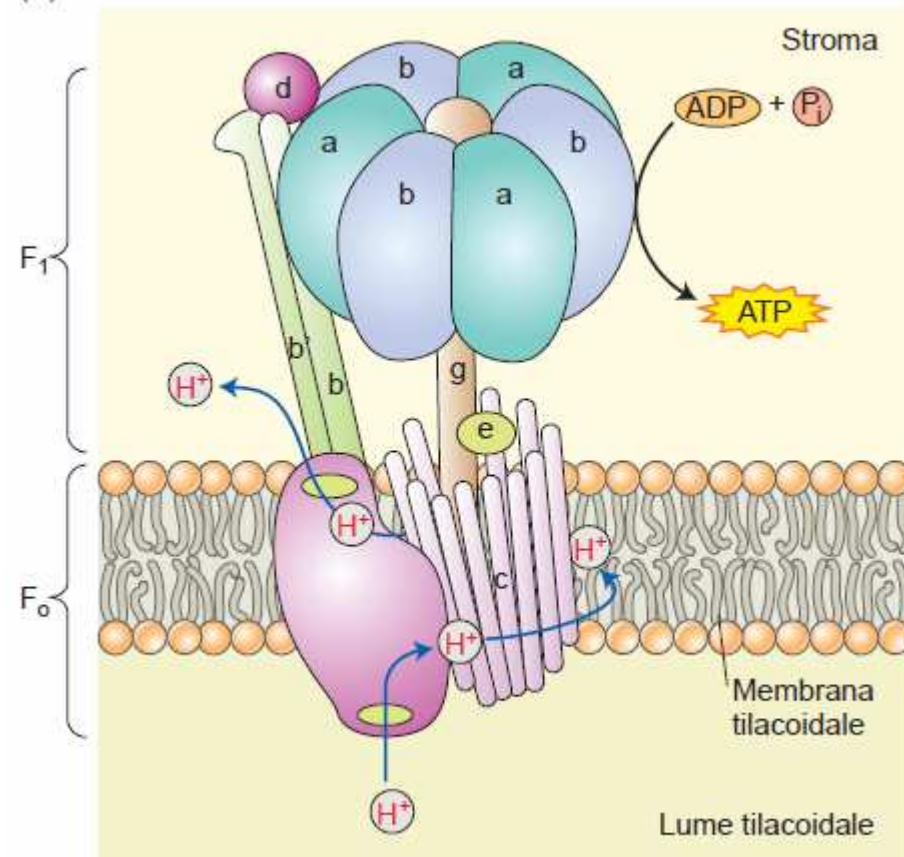
$$\Delta p = \Delta E - 59 \Delta \text{pH}$$



Jagendorf 1967

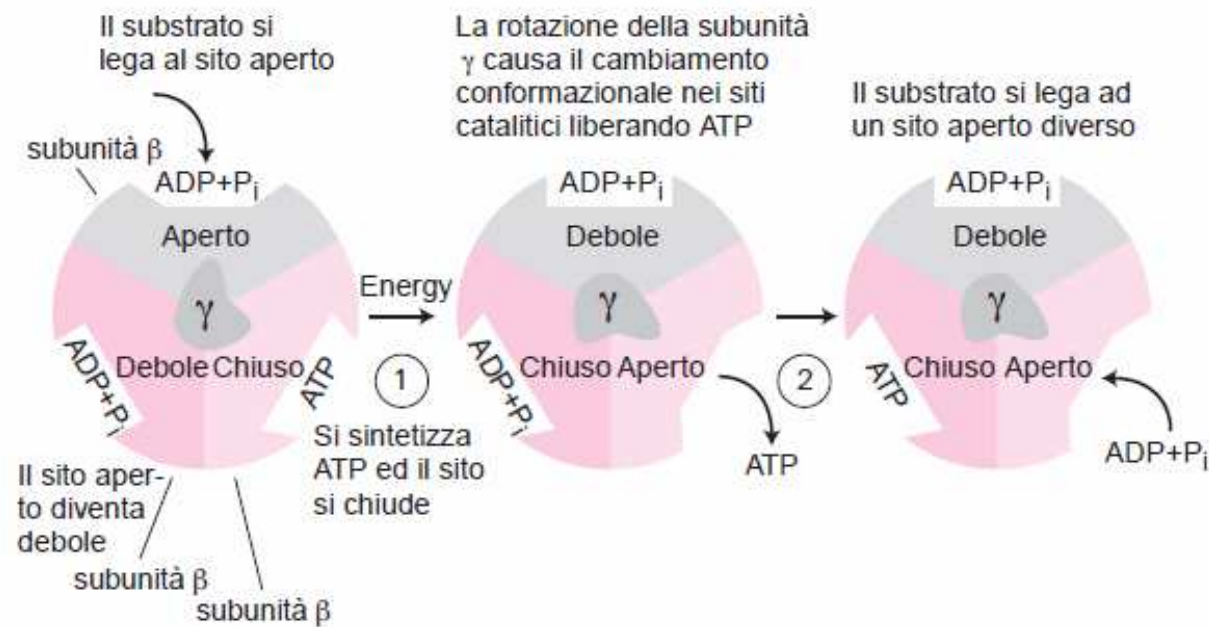


(A)



ATP sintetasi: meccanismo di sintesi

Il complesso Cf1 ruota durante la catalisi



Boyer 1997

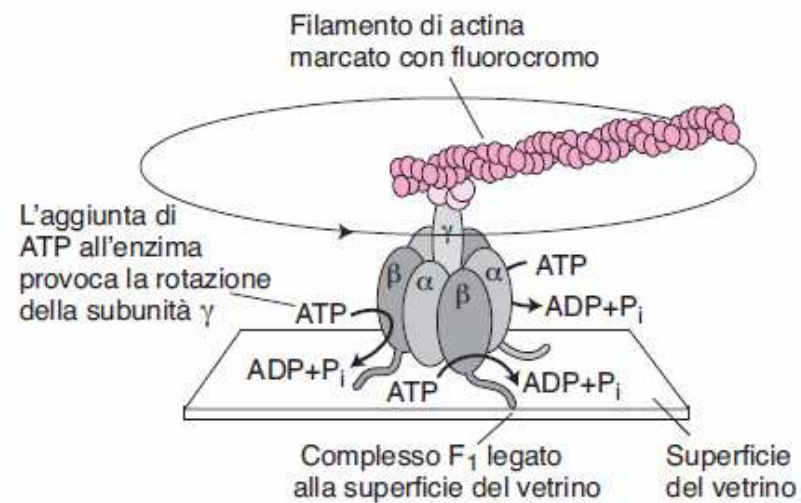
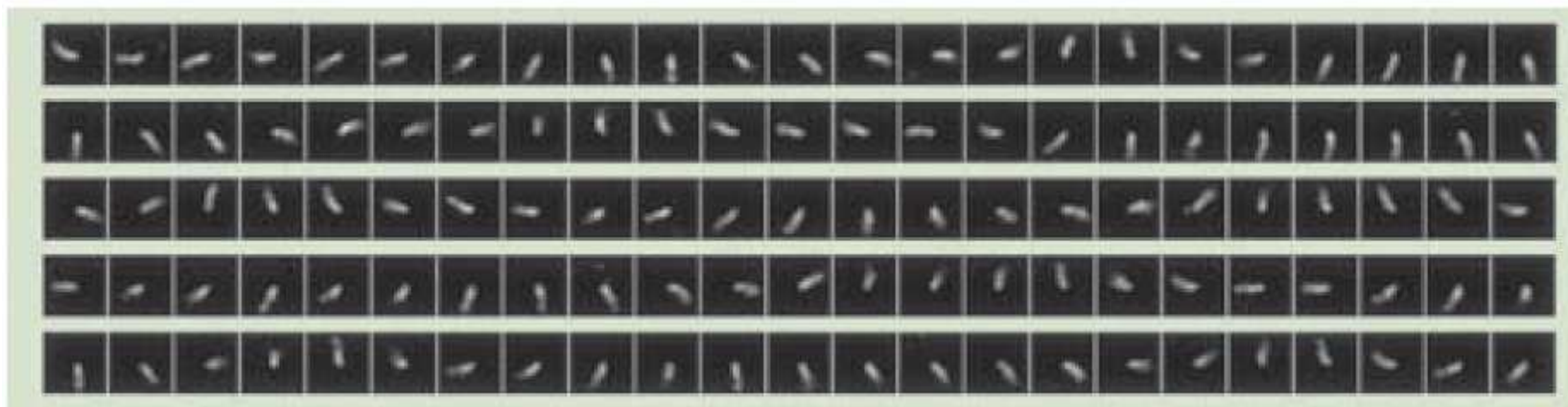


Figura S11.4B Metodo utilizzato per vedere la rotazione della subunità γ . Un filamento di actina marcato con un fluorocromo è legato ad una protrusione della subunità γ . Il complesso F₁ è quindi legato a testa in giù su un vetrino coprioggetto. Quando si aggiunge ATP sul vetrino, il filamento di actina ruota. (Da Noji *et al.* 1997).



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

PQH₂ attiva una chinasi che fosforila
LHC-II

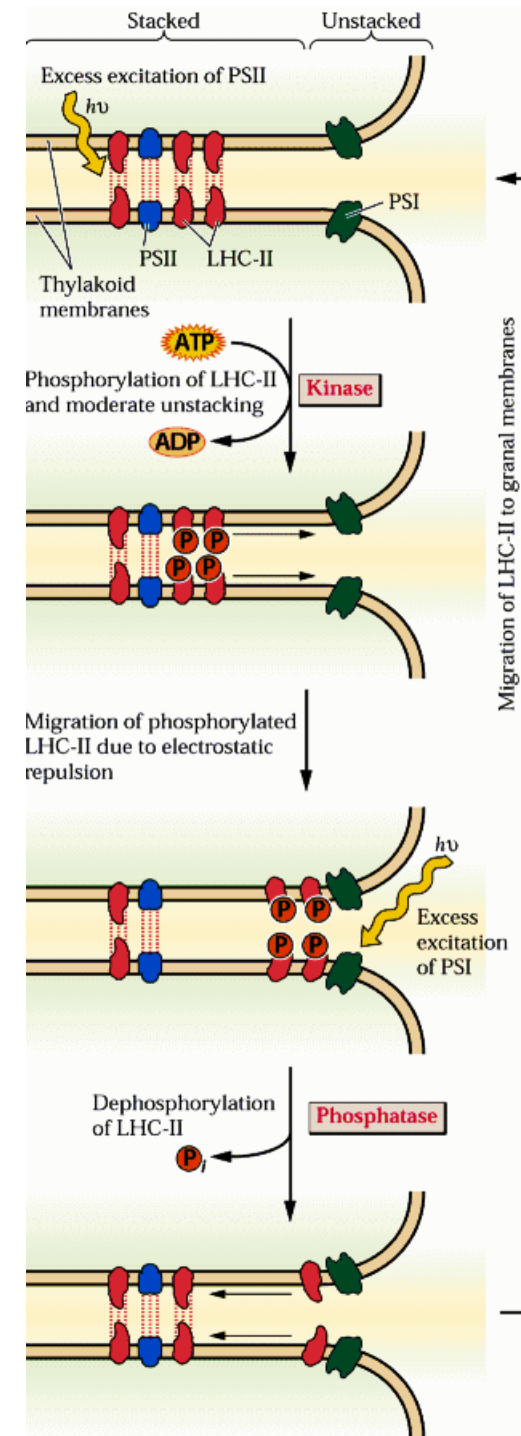
repulsione elettrostatica

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

si attiva una fosfatasi

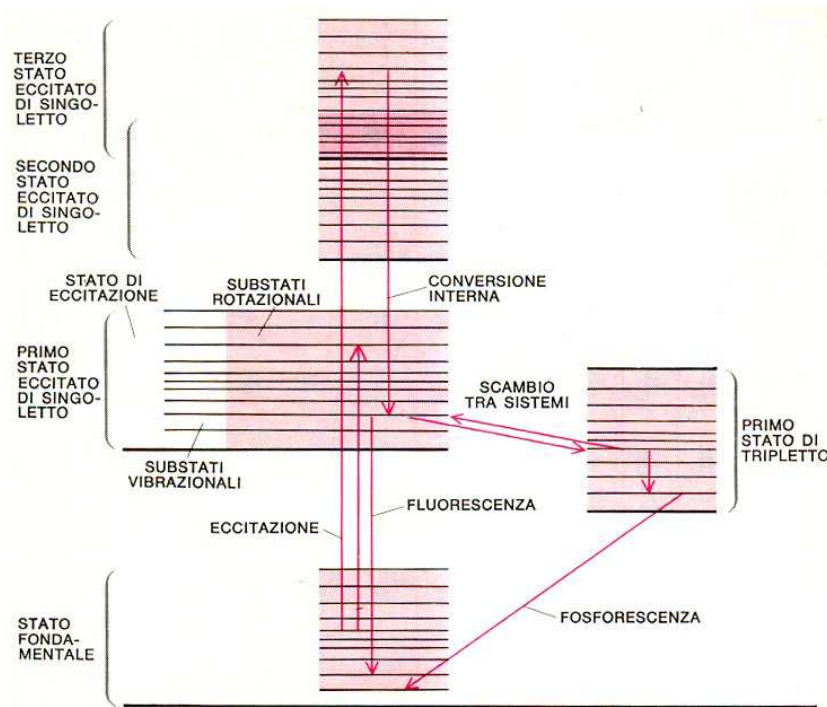
LHC-II si defosforila

LHC-II migra verso il PS-II



FOTOINIBIZIONE

Se lo stato eccitato della Chl non viene estinto, si può formare $^3\text{Chl}^*$ che può reagire con l' O_2 formando $^1\text{O}_2^*$

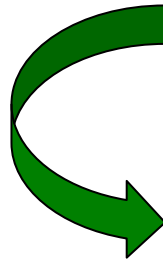


$^1\text{O}_2^*$ **danneggia i lipidi di membrana**

**I carotenoidi sono in grado di
estinguere lo stato eccitato
della Chl**

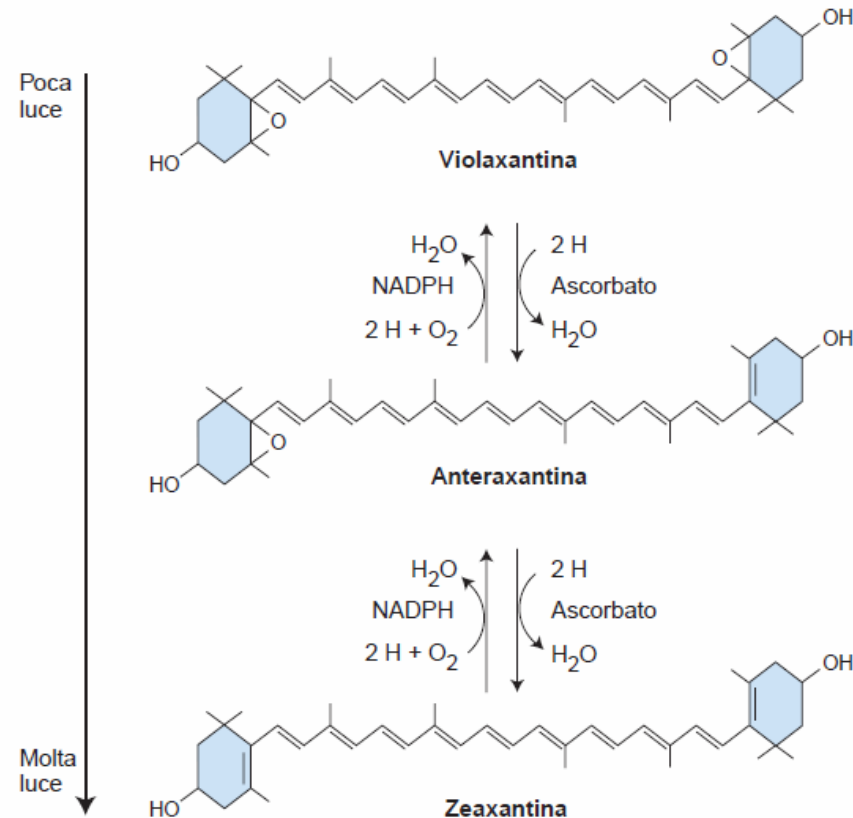
Estinzione non fotochimica

È un altro meccanismo di protezione con il quale alcuni carotenoidi (xantofille) riescono a dissipare l'energia di eccitazione dei complessi antenna convertendola in calore



Ciclo delle xantofille

Ciclo delle xantofille



Il legame della zeaxantina alle proteine dei complessi antenna del PSII produce cambiamenti conformazionali che facilitano la Dissipazione dell'energia di eccitazione come calore

Meccanismi di protezione e riparazione del danno da eccesso di fotoni

