

FOTOSINTESI

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



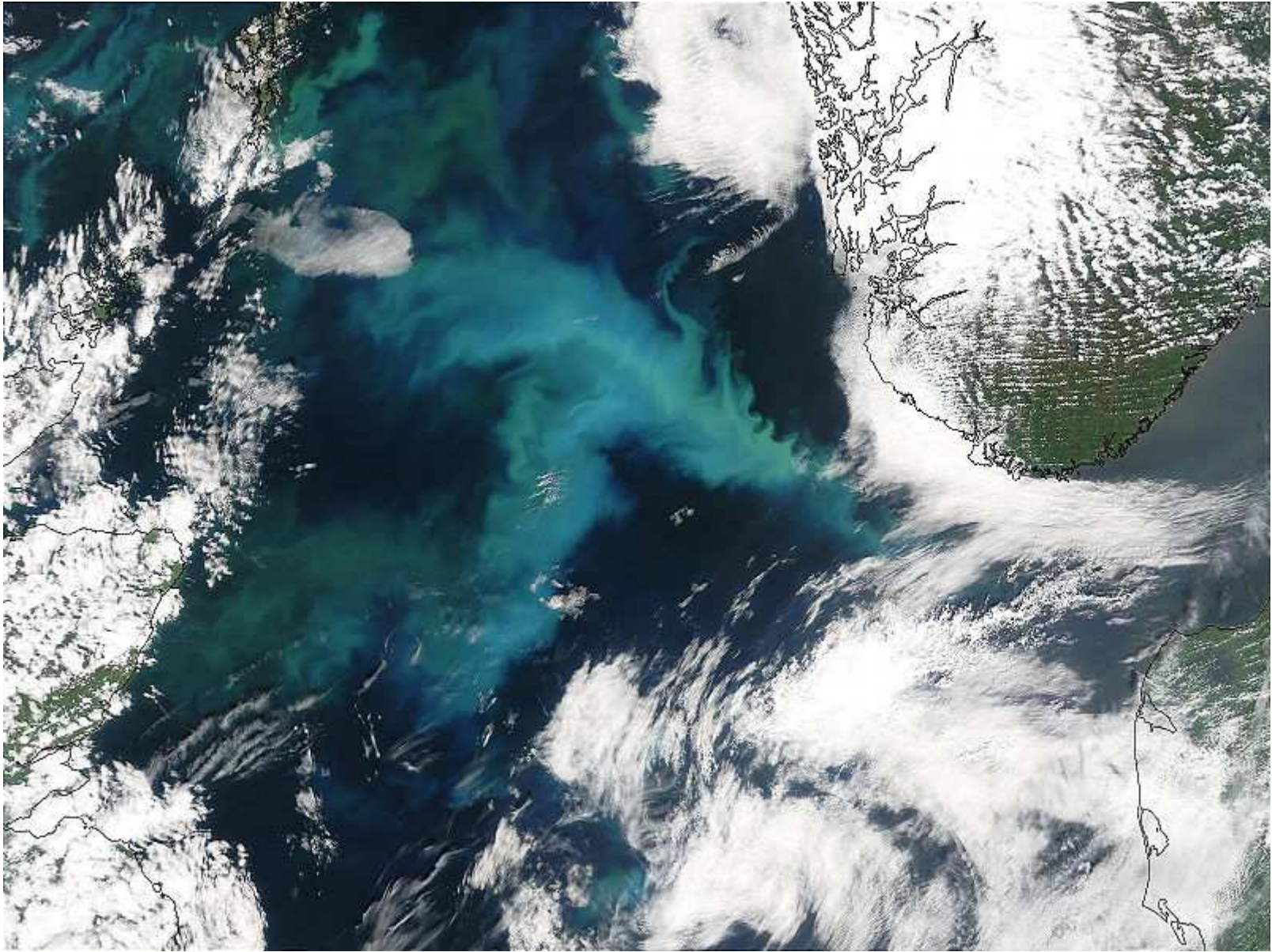
ogni anno

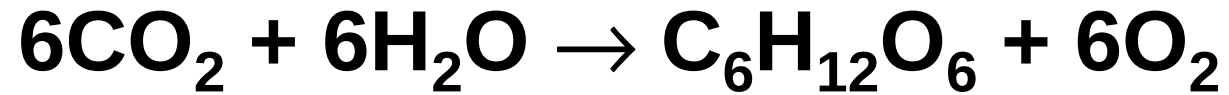
100 Terawatt di energia

100 miliardi di tonnellate di biomassa









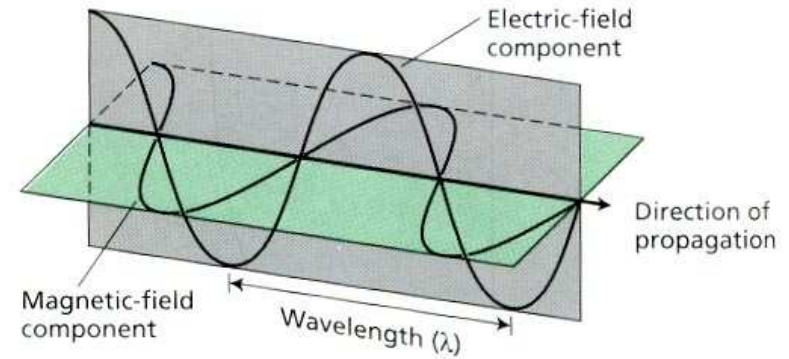
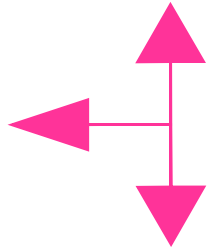
$$K_{\text{eq}} = 10^{-500}$$

$$\Delta G^0 = +2840 \text{ kJ (+467 kJ/mole O}_2\text{)}$$

luce

onda
elettromagnetica

particella



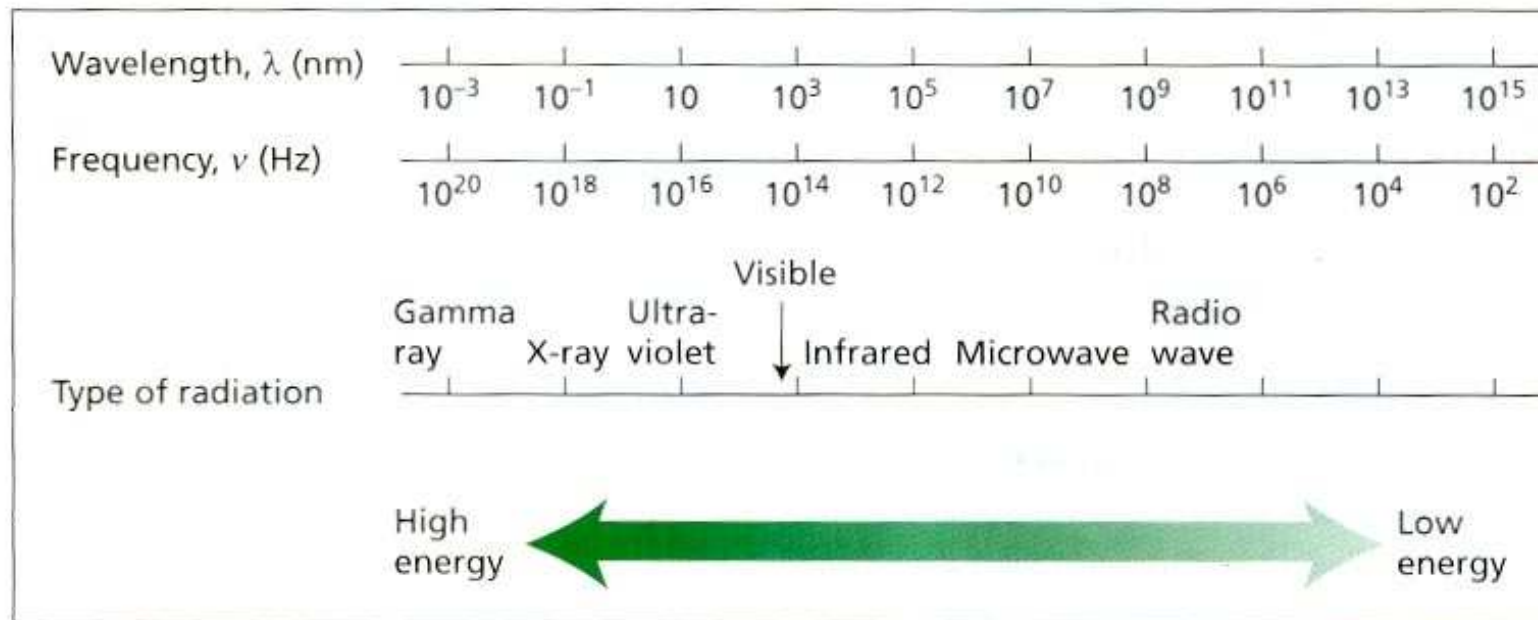
$$\lambda = c/\nu$$

**fotone → contiene una quantità di
energia definita (quanto)**

L'energia di un quanto è:

$$E = h\nu$$

legge di Plank



$$E = h\nu$$

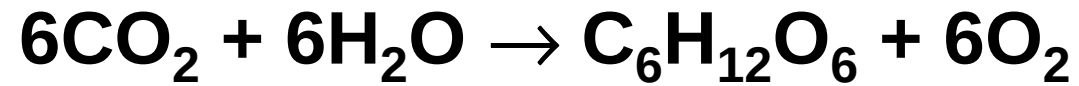
$$E = hc/\lambda$$

9-10 fotoni necessari per produrre 1 molecola O₂

se $\lambda = 680 \text{ nm} \rightarrow 1760 \text{ kJ per mole di O}_2 \text{ (E = h } \nu \text{)}$

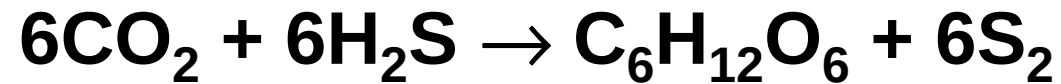
$\Delta G^0 = +467 \text{ kJ} \rightarrow \text{efficienza conversione} = 27\%$

fotosintesi ossigenica



cianobatteri, alghe, piante

fotosintesi anossigenica



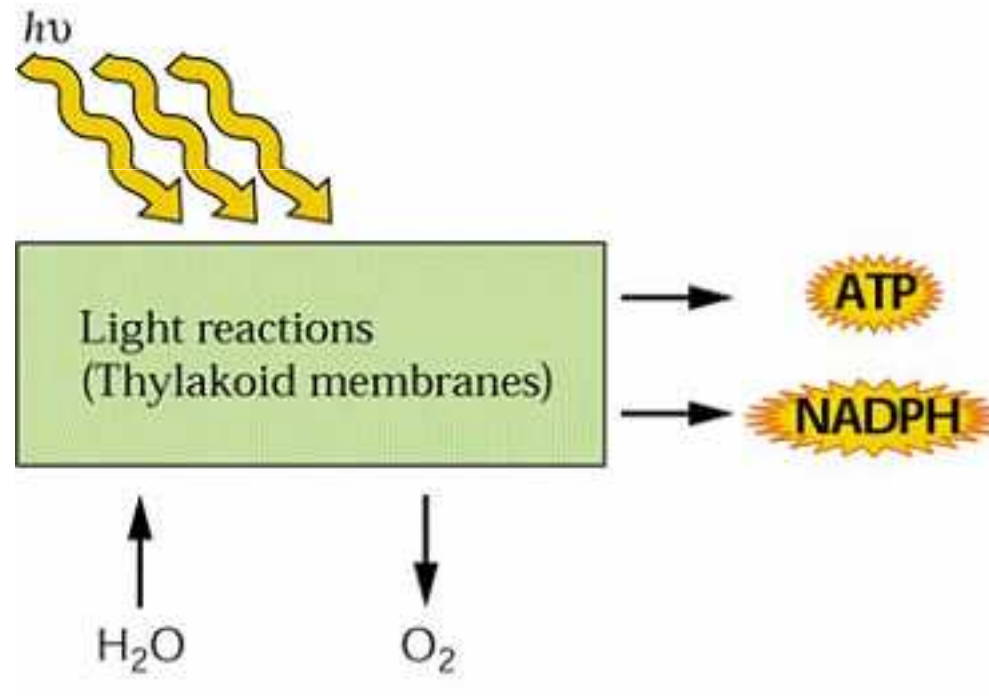
solfobatteri purpurei

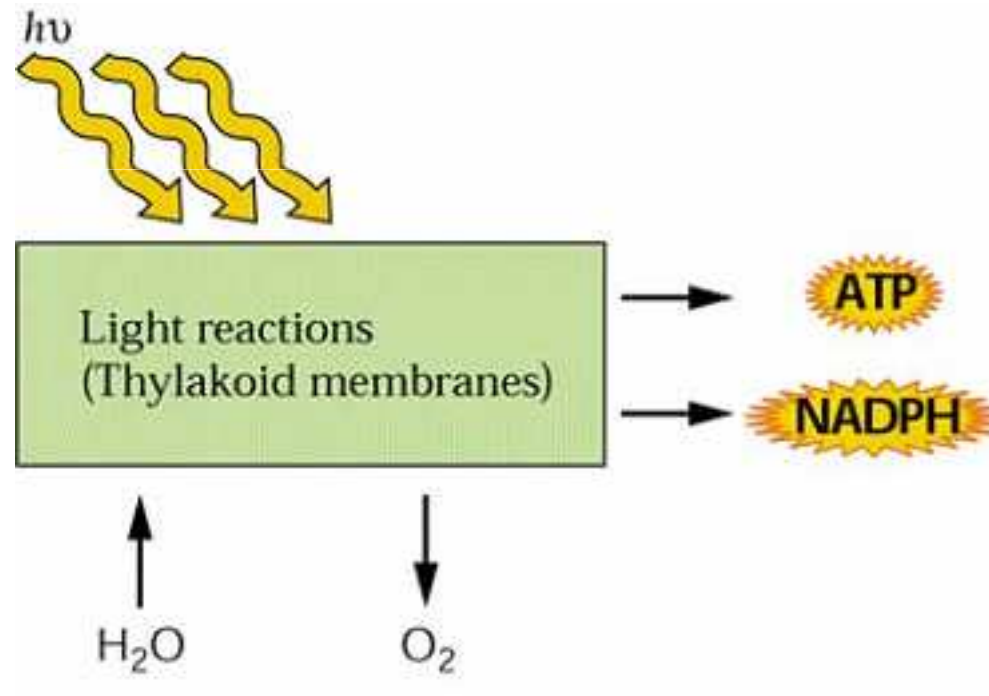
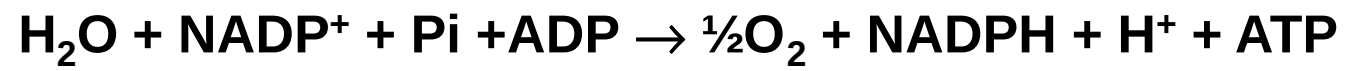


captazione energia della luce

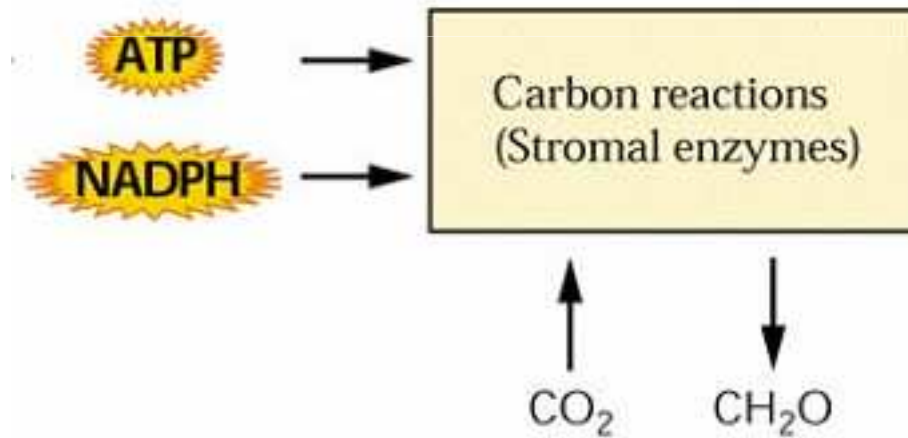


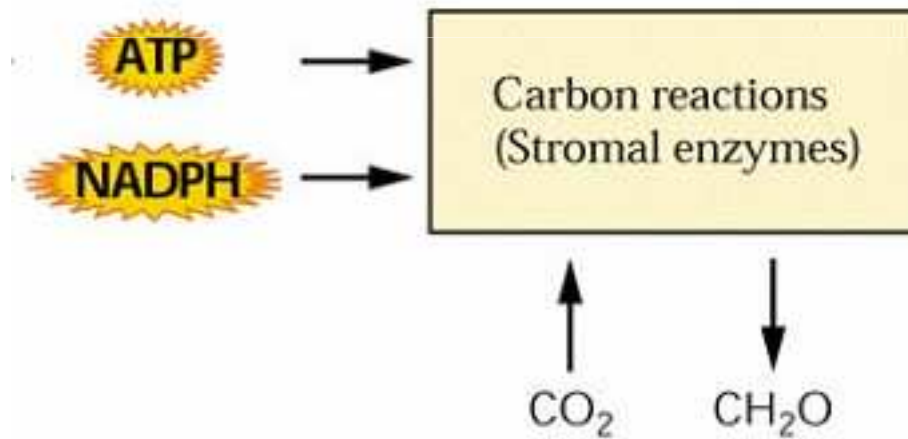
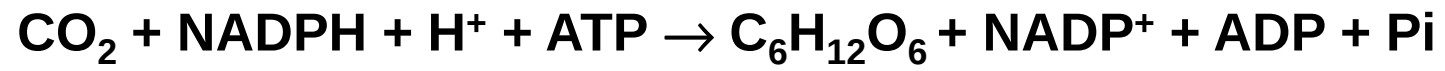
produzione ATP e NADPH





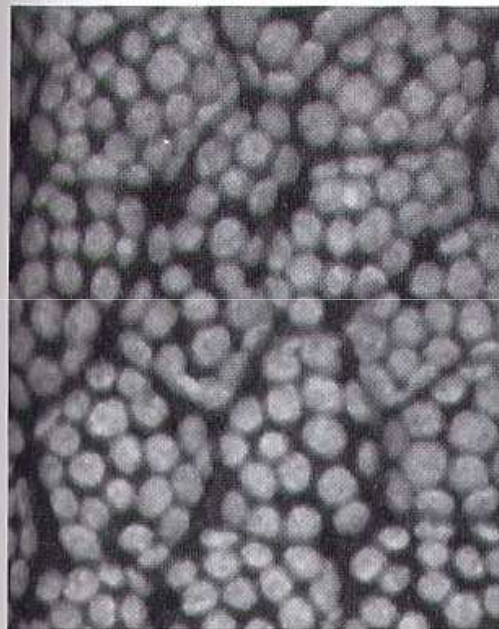
utilizzo di NADPH e ATP per la riduzione di CO_2 e la sintesi di zuccheri



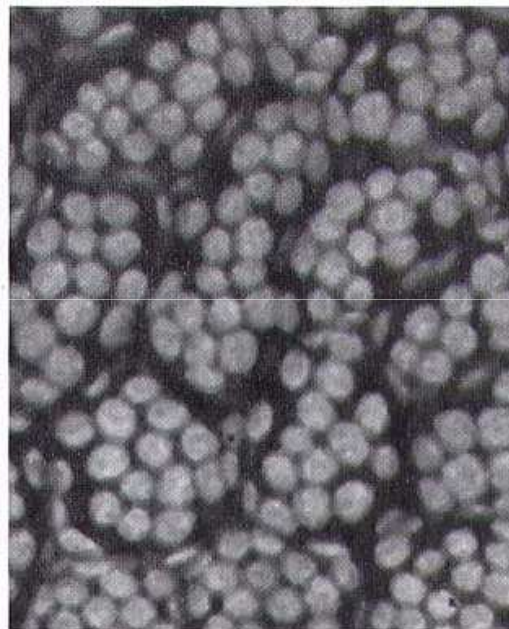




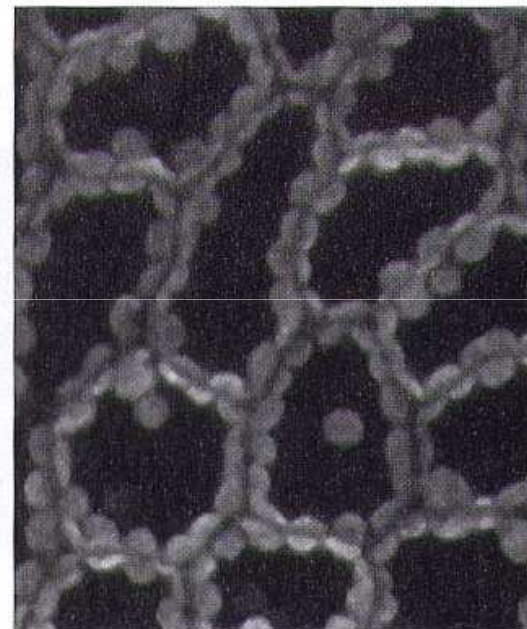
(A) Darkness

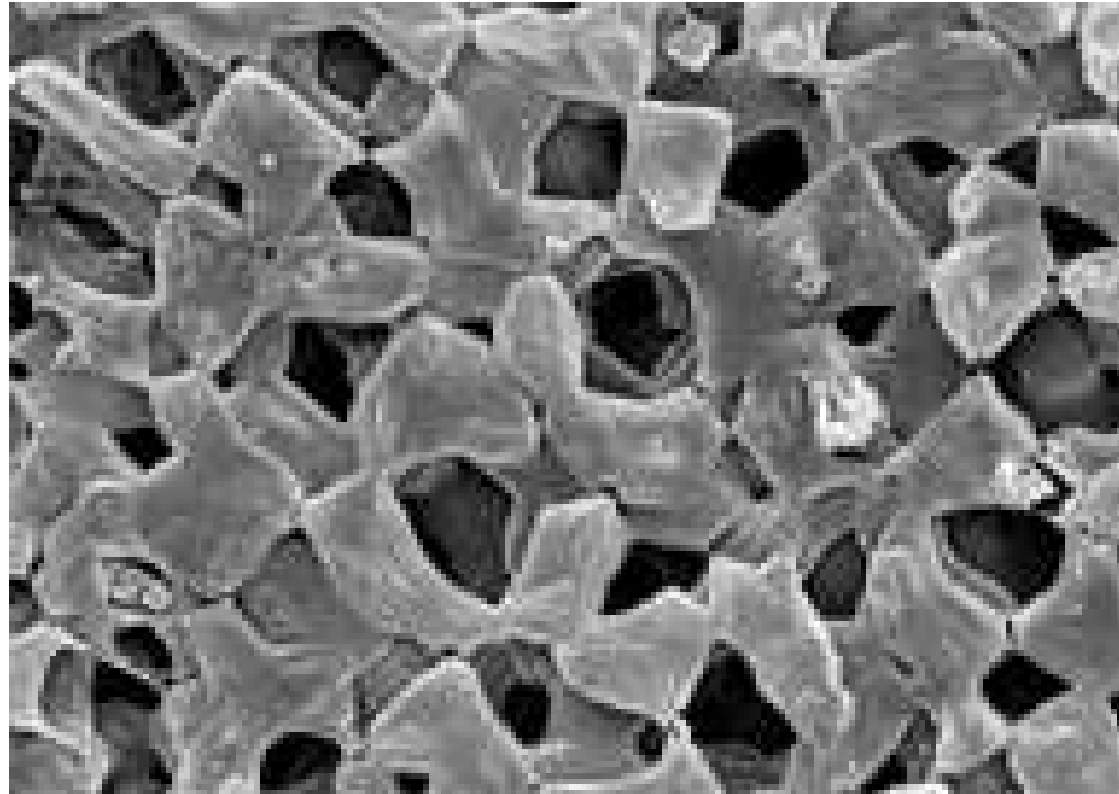


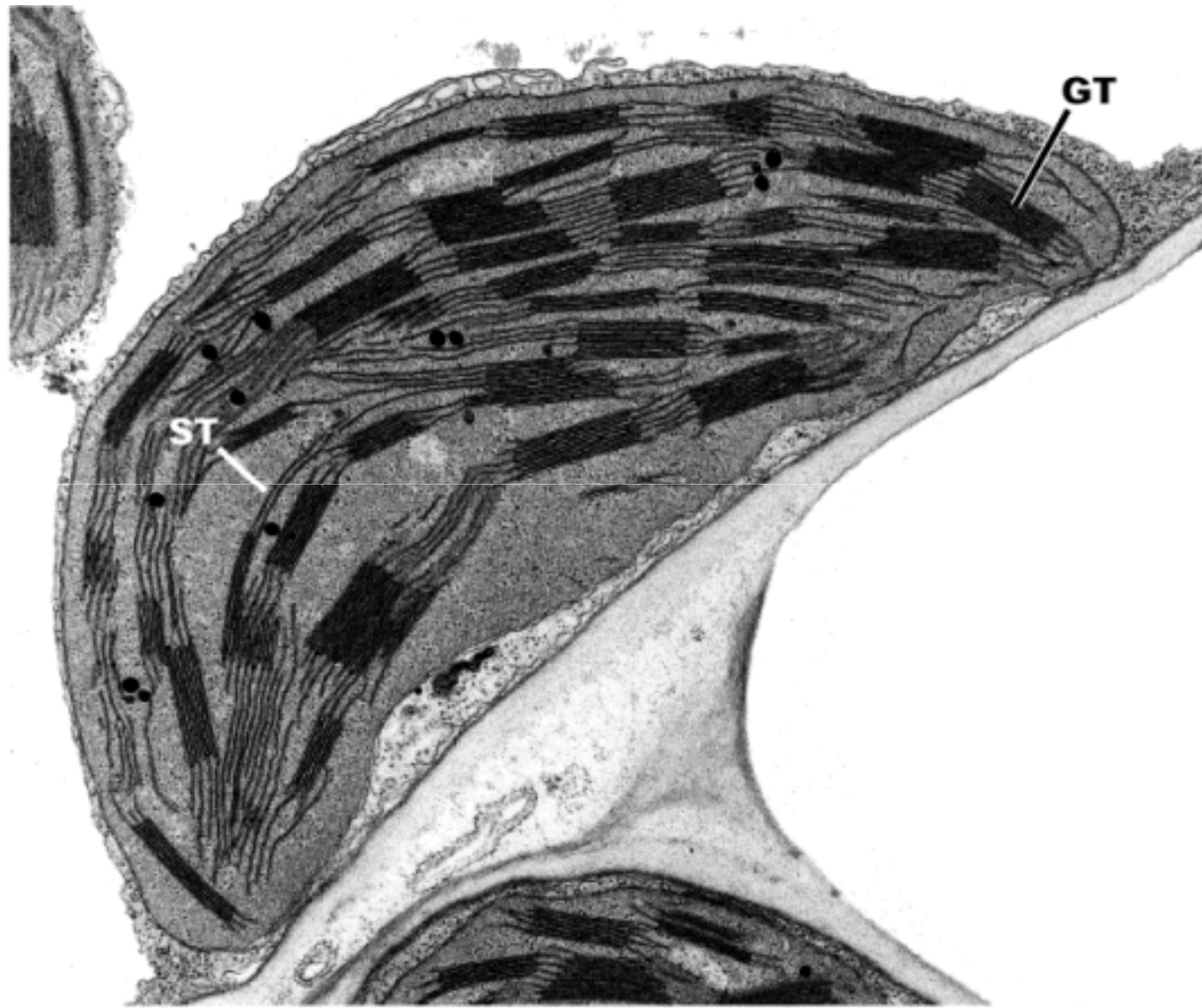
(B) Weak blue light

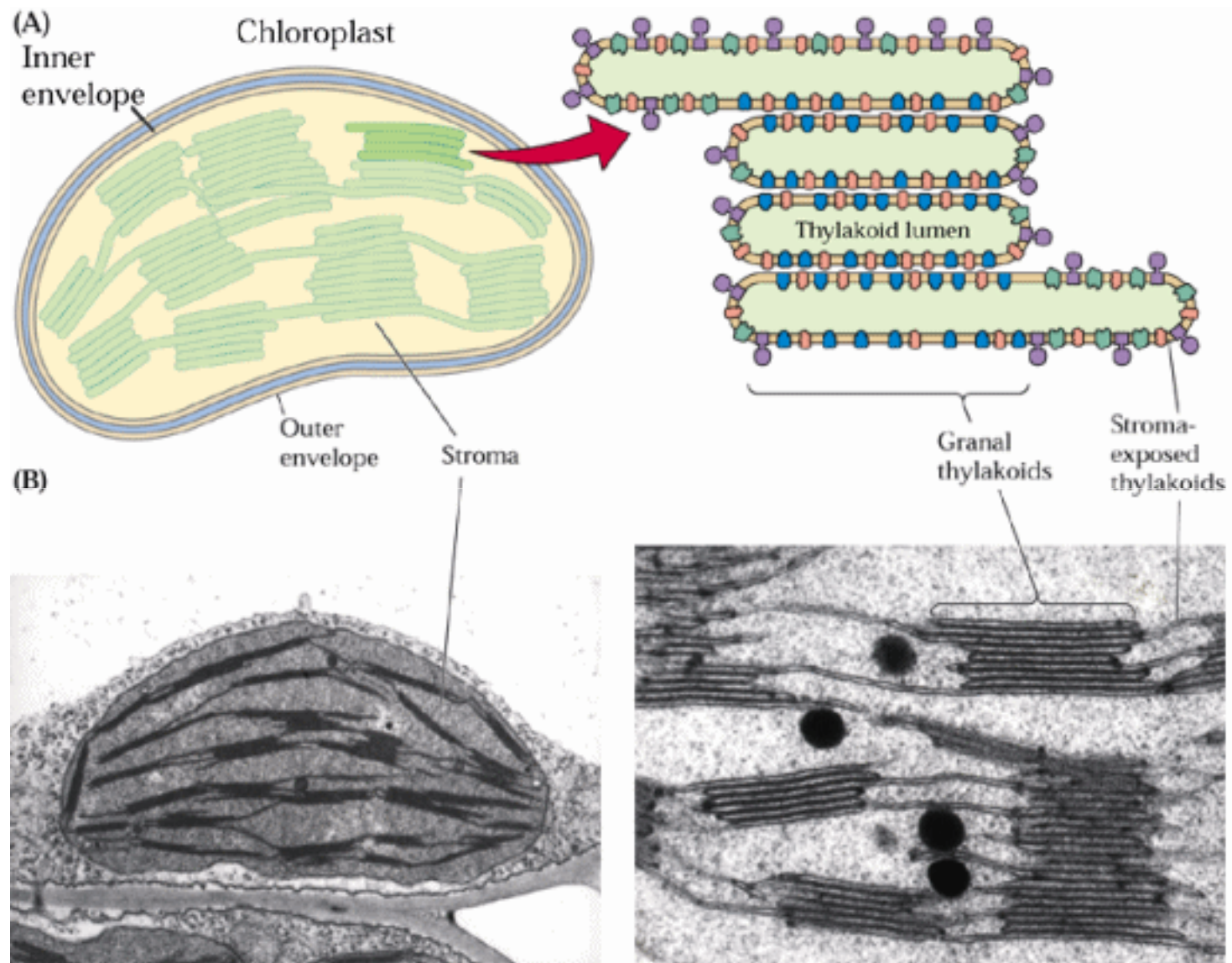


(C) Strong blue light

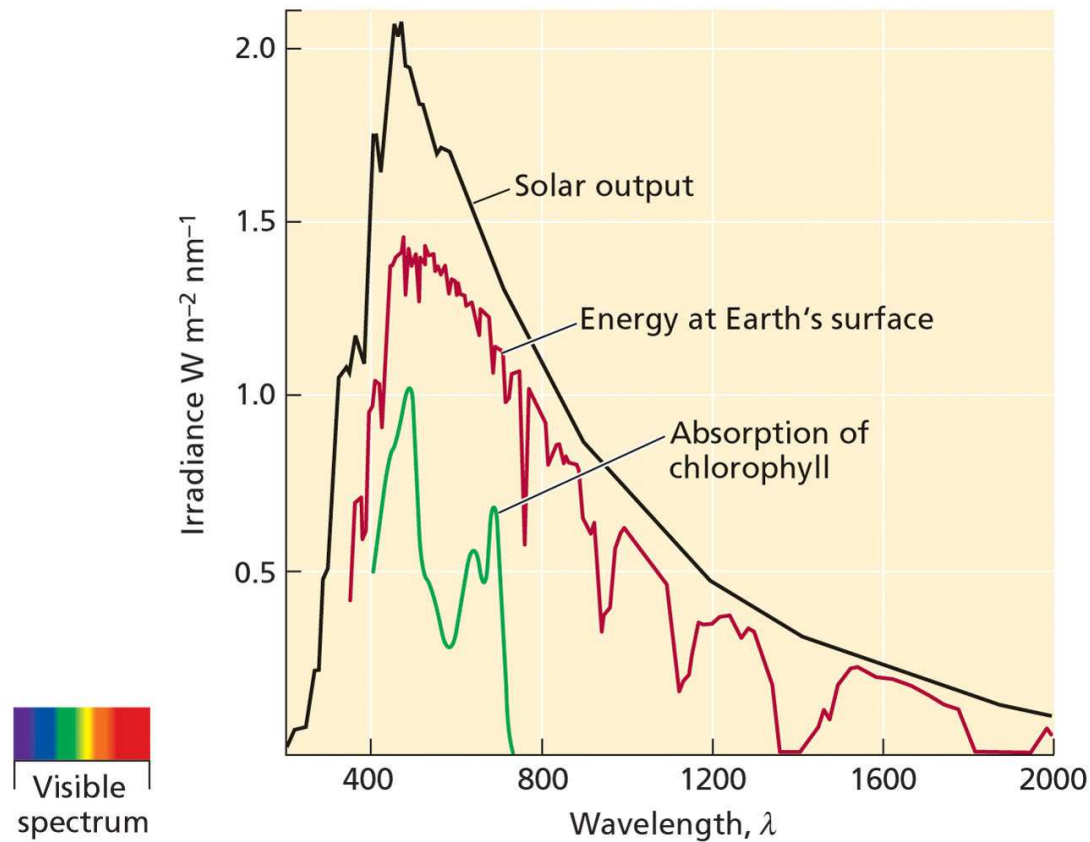


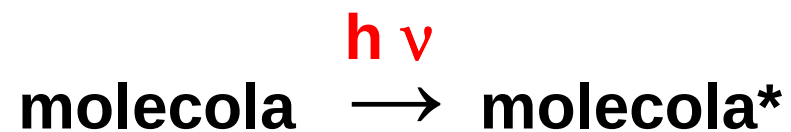




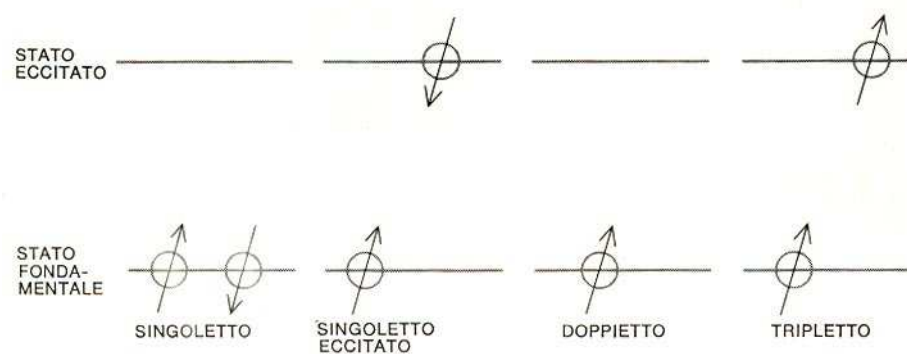


il sole è una sorgente di fotoni a diversa
frequenza → **diversa energia**





Il fotone assorbito modifica la configurazione elettronica degli elettroni di valenza



gli stati di singoletto e tripletto sono definiti dallo spin degli elettroni esterni

stato fondamentale $\longrightarrow$ **stato eccitato**

Gli elettroni possono occupare solo stati energetici distinti e ben determinati e non hanno accesso alle regioni che si frappongono fra tali stati

$E = h\nu$ una molecola può assorbire solo determinate lunghezze d'onda

$$E_e - E_f = hc/\lambda$$

la transizione ad uno stato eccitato avviene solo quando l'energia è uguale alla differenza tra l'energia dello stato fondamentale e quella dello stato eccitato

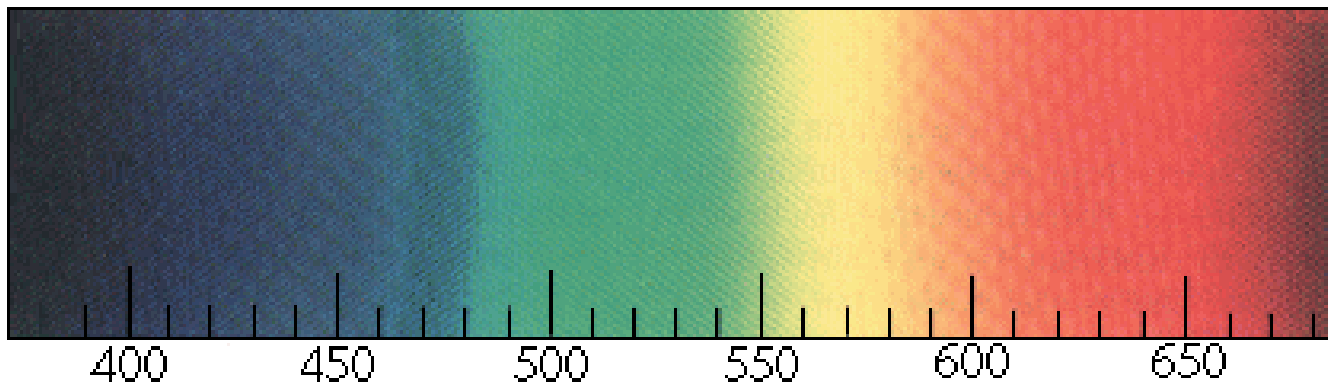
Atomi

Pochi livelli ad alta energia

Molecole pigmentate

I legami coniugati provocano una proliferazione di stati possibili (ogni doppio legame aggiunge una coppia di elettroni che viene condivisa dal sistema coniugato)

Diminuisce quindi lo spazio di transizione tra lo stato basale e il primo livello energetico



molecole con doppi legami coniugati, come le clorofille, dei carotenoidi e delle biliproteine

LUCE

da 400 nm



71.5 kcal



3.1 eV

a 700 nm

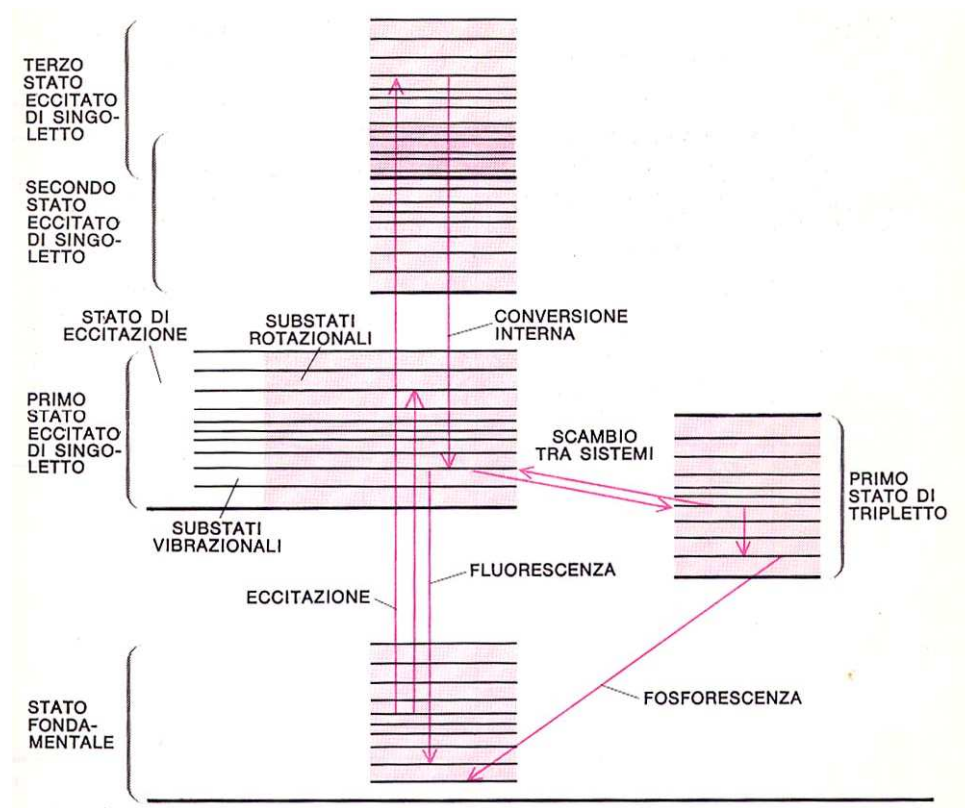


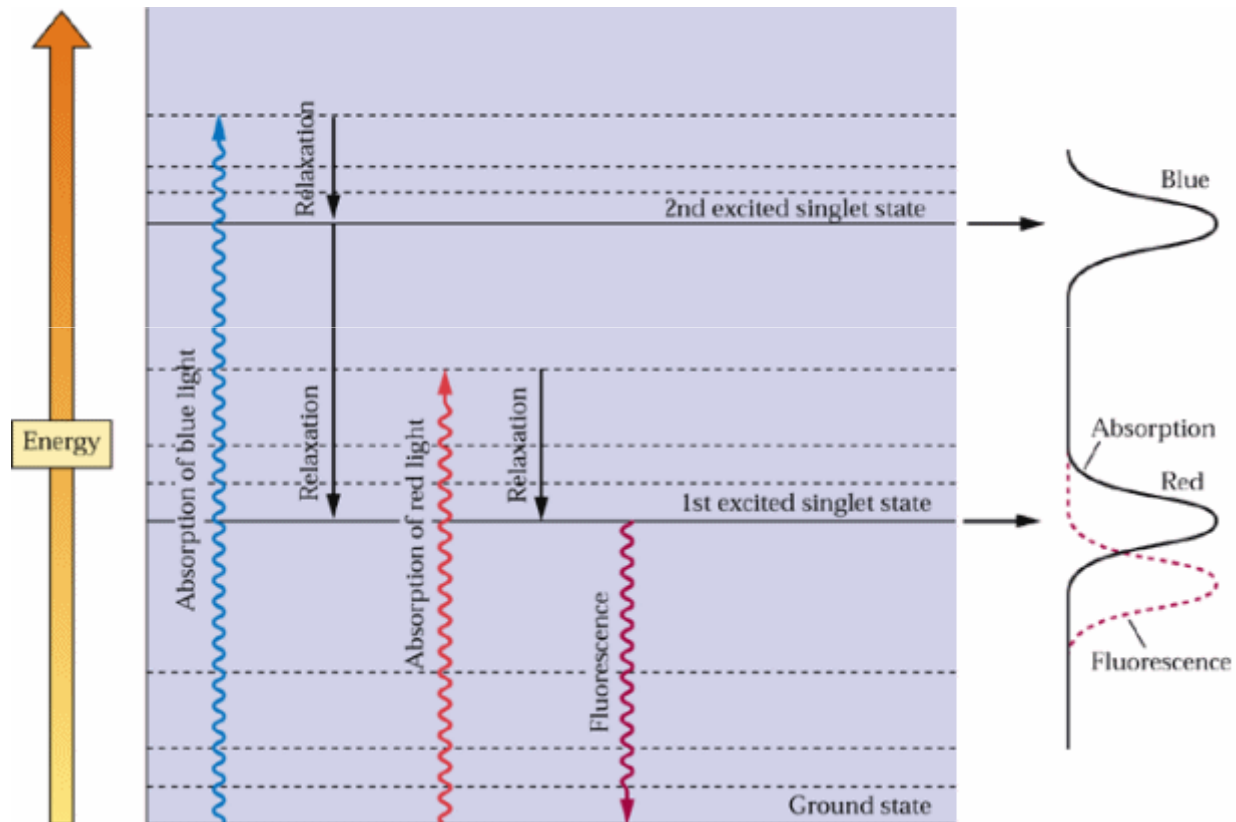
41 kcal



1.7 eV

la luce visibile è in grado di indurre transizioni elettroniche di energia compresa tra 1.7 e 3.1 eV

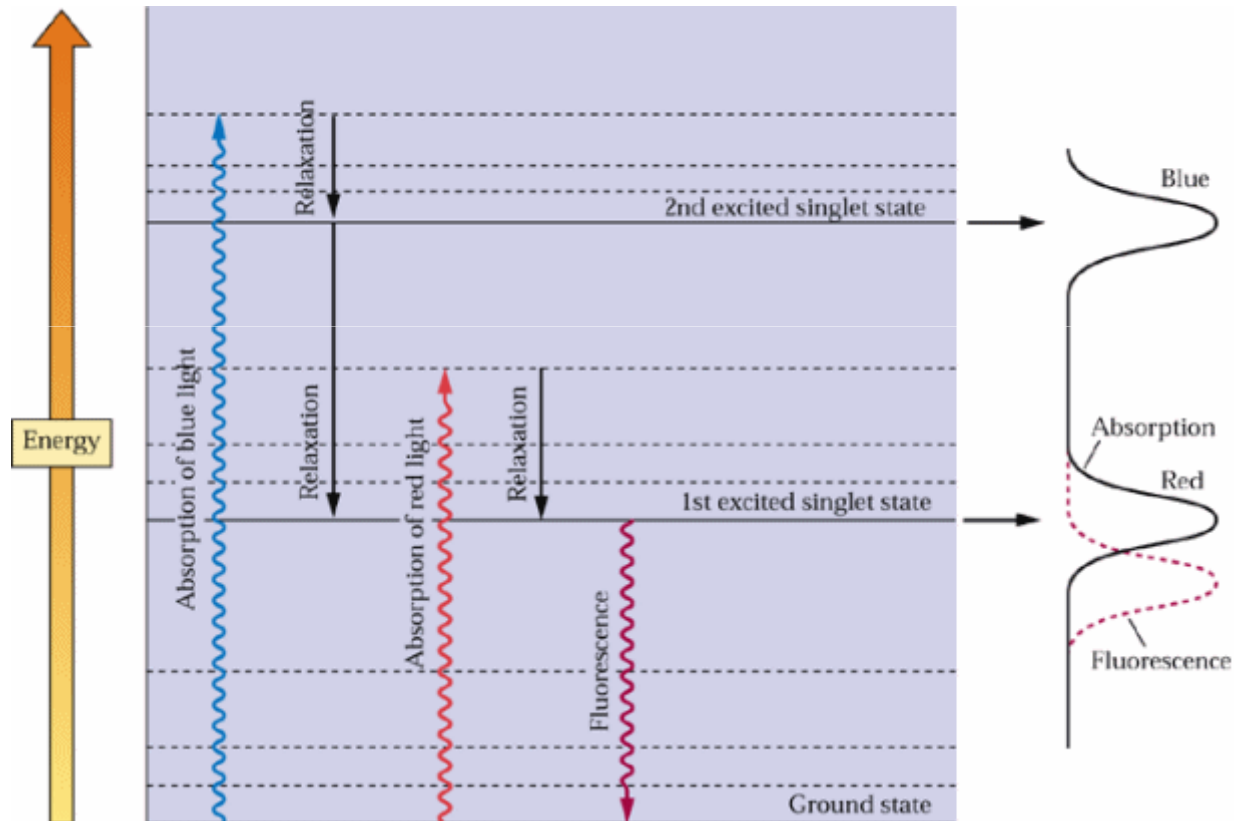




nel secondo stato eccitato la Chl è altamente instabile



perdita energia (calore) → I stato



I stato eccitato → stato fondamentale

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. L'energia dello stato eccitato viene utilizzata per permettere che avvengano reazioni chimiche

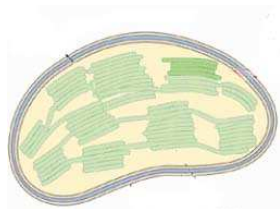
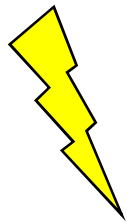
**il processo più rapido sarà favorito
sugli altri e sarà predominante**

la reazione fotochimica avviene in 10^{-12} s

la fluorescenza avviene in 10^{-9} s

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

$$\Phi_{\text{fotochimica}} = \text{n. prodotti fotochimici/n. quanti assorbiti}$$



$$\Phi_{\text{fotochimica}} = 0.95$$

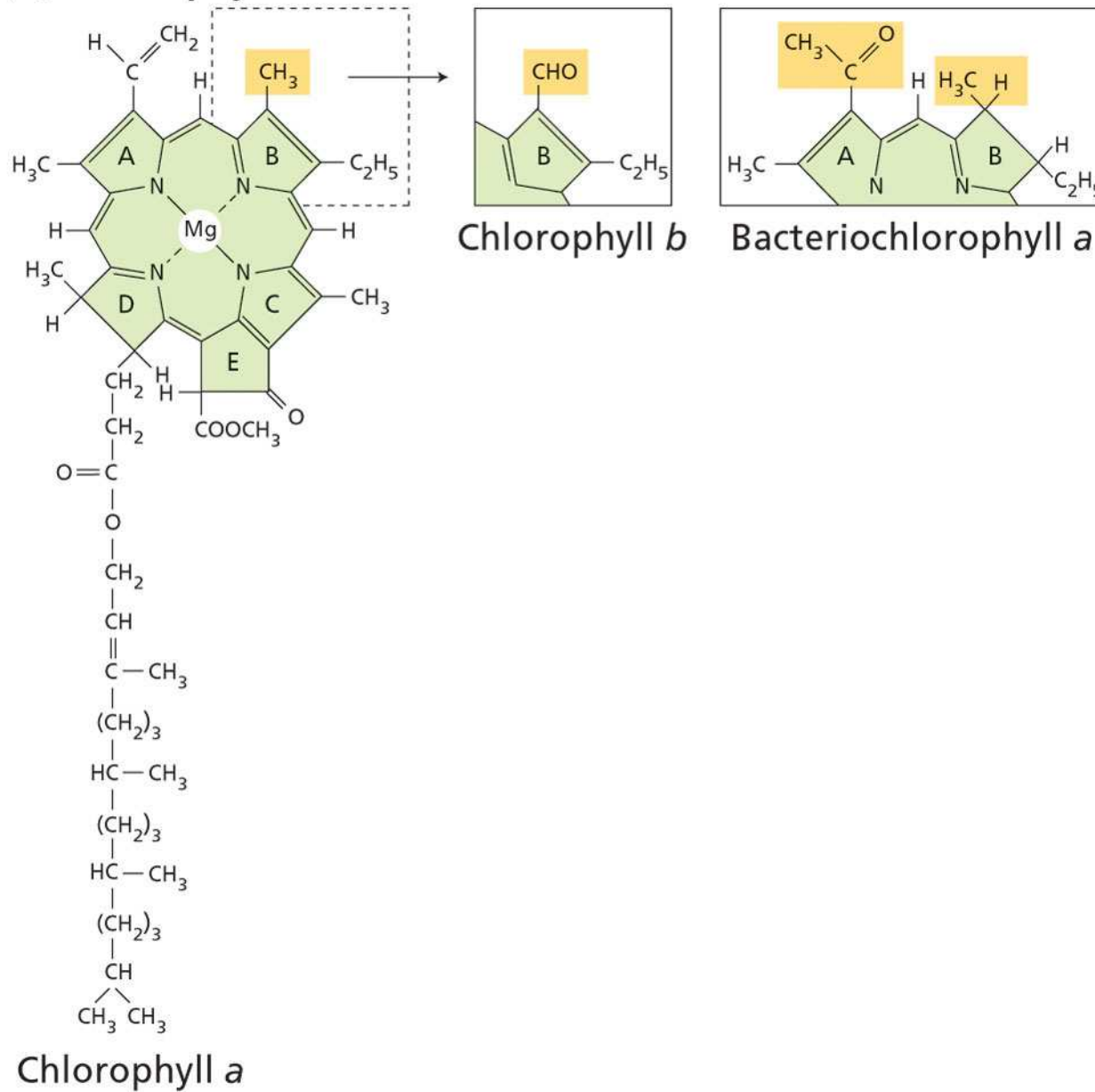
$$\Phi_{\text{fluorescenza}} = 0.05$$

$$\Phi_{\text{O}_2} = 0.1$$

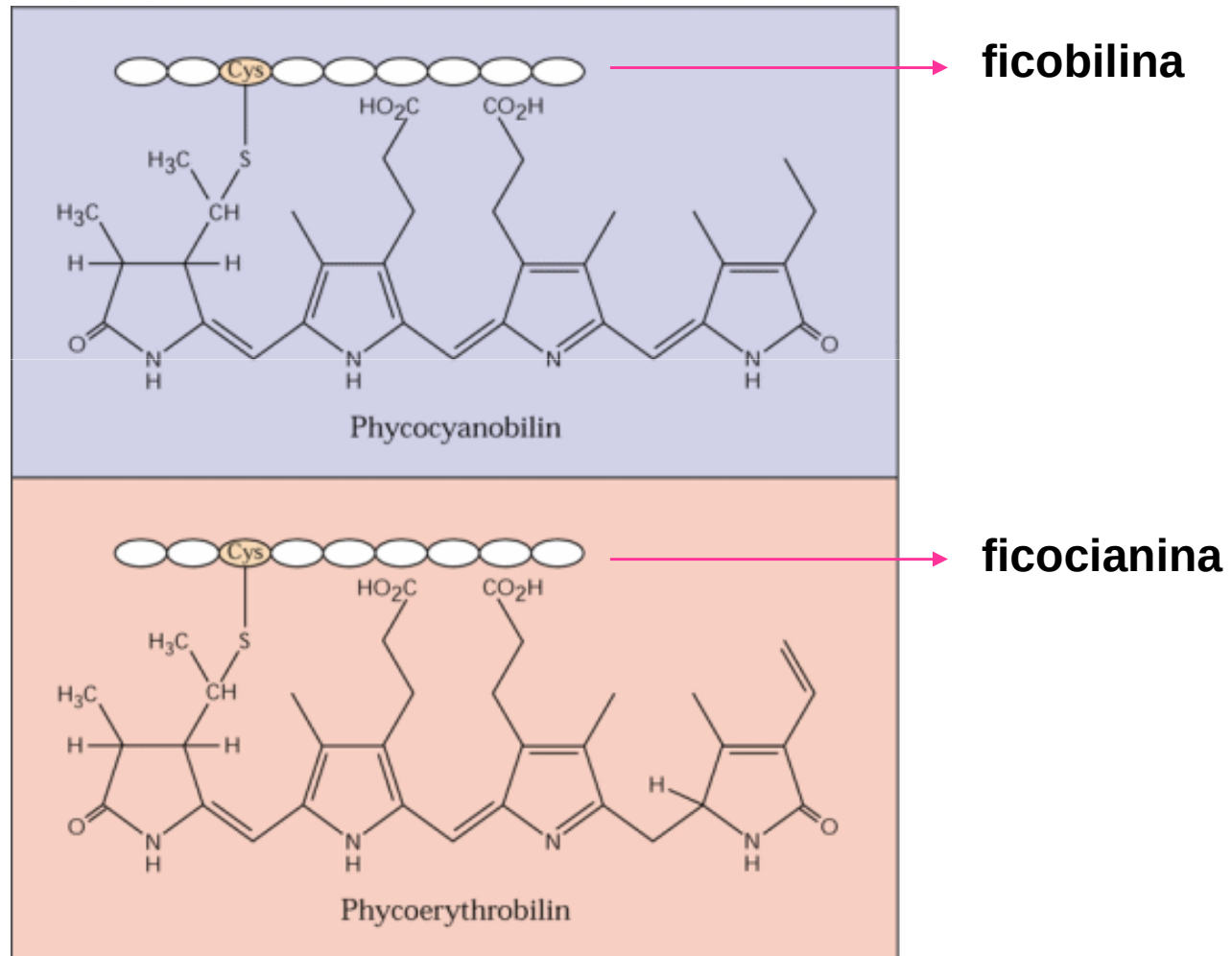
**per la produzione di una molecola di O₂ sono
necessari 10 quanti di luce**

richiesta quantica = $1/\Phi = 10$

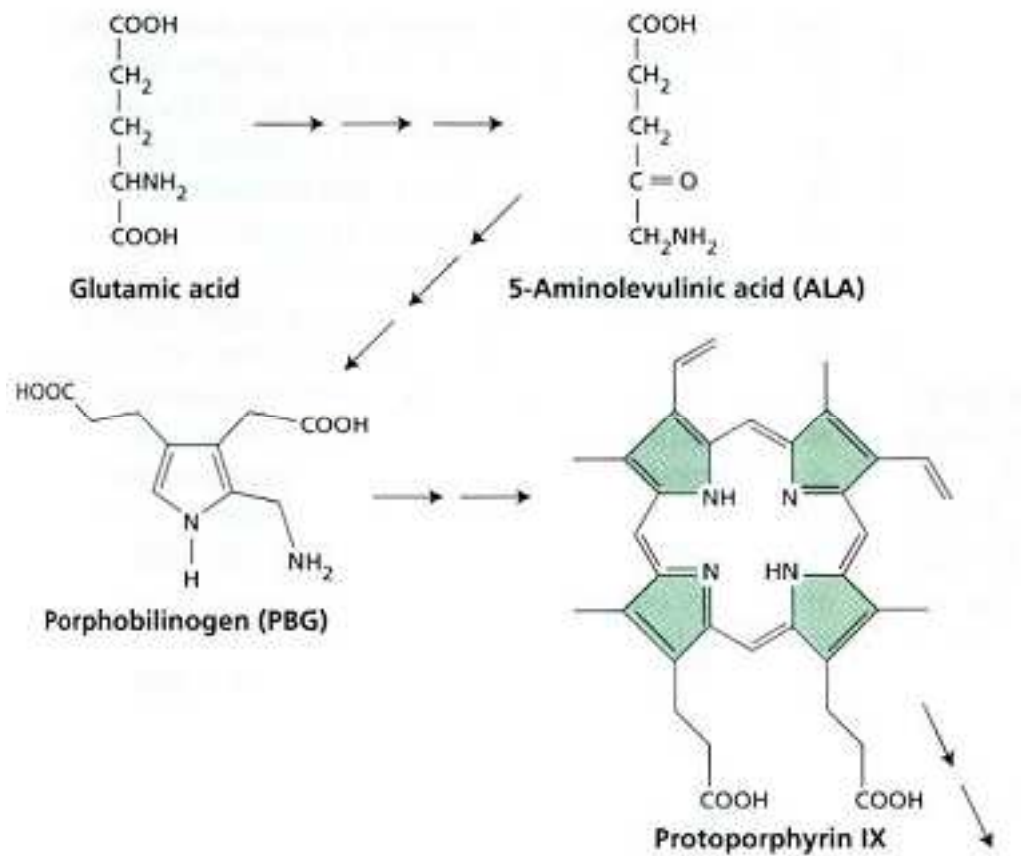
(A) Chlorophylls

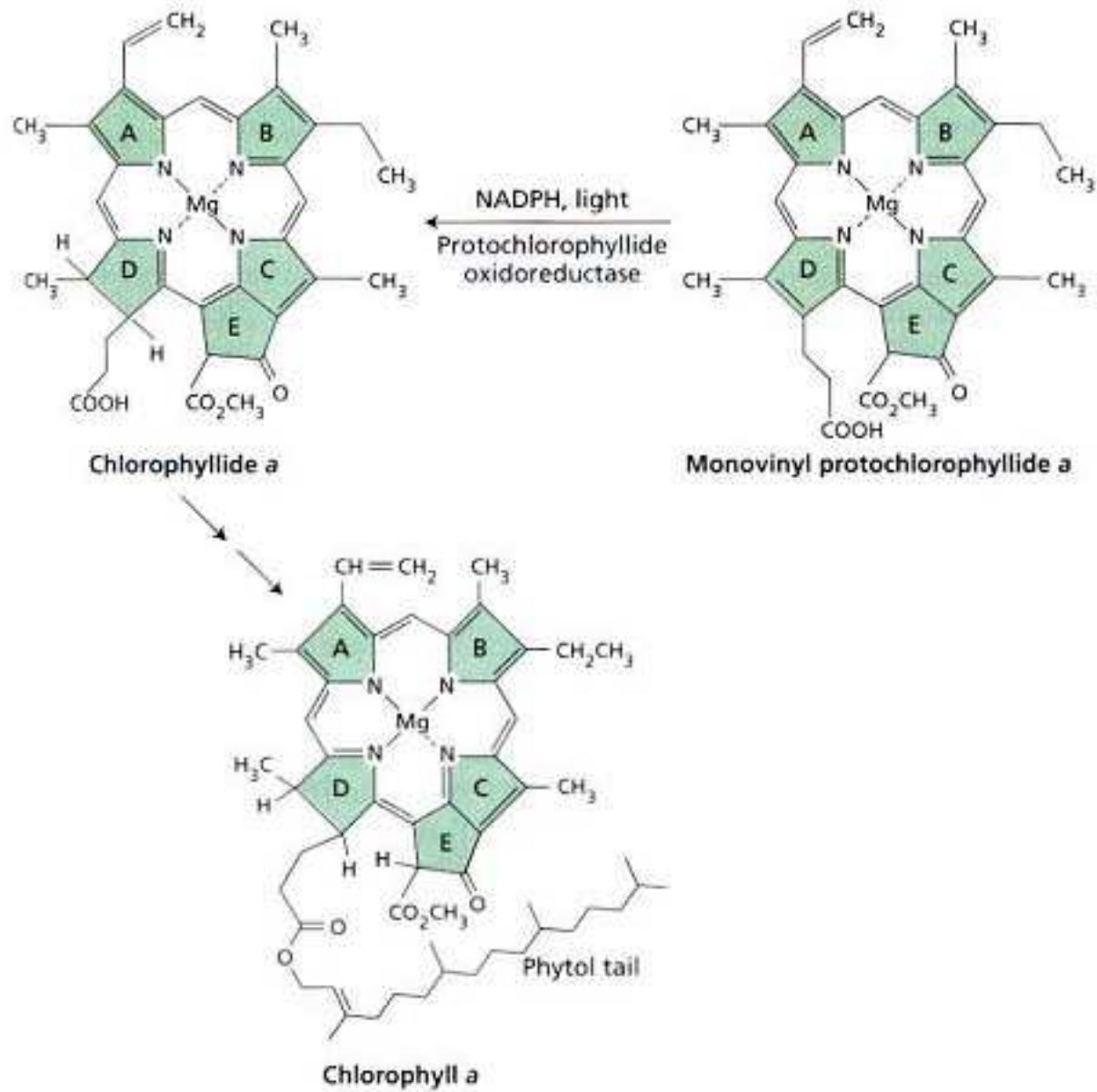


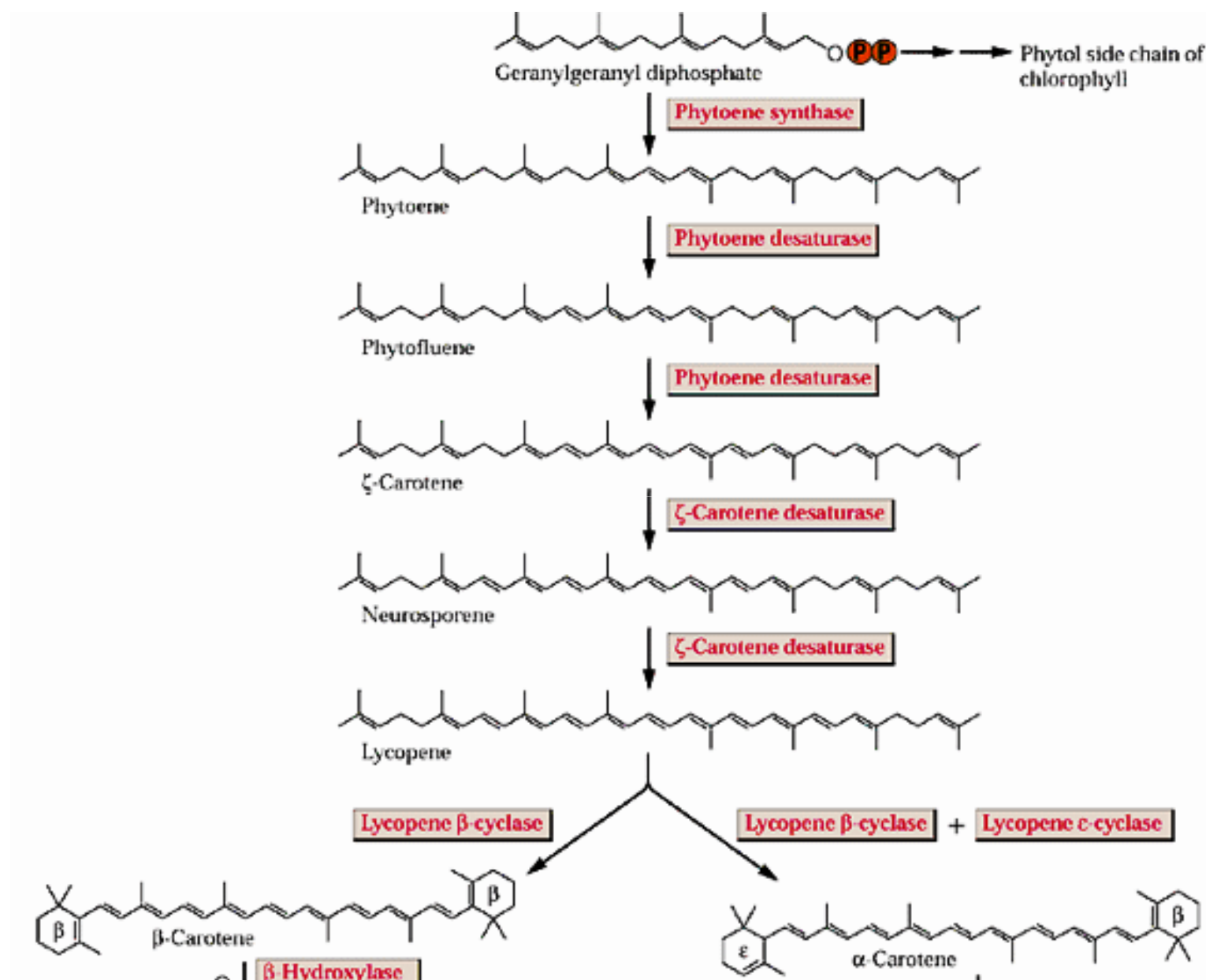
alghe rosse e cianobatteri



sintesi della clorofilla







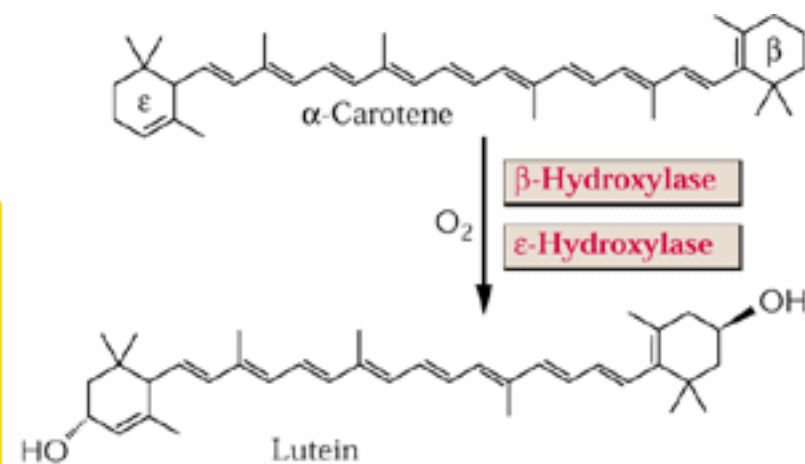
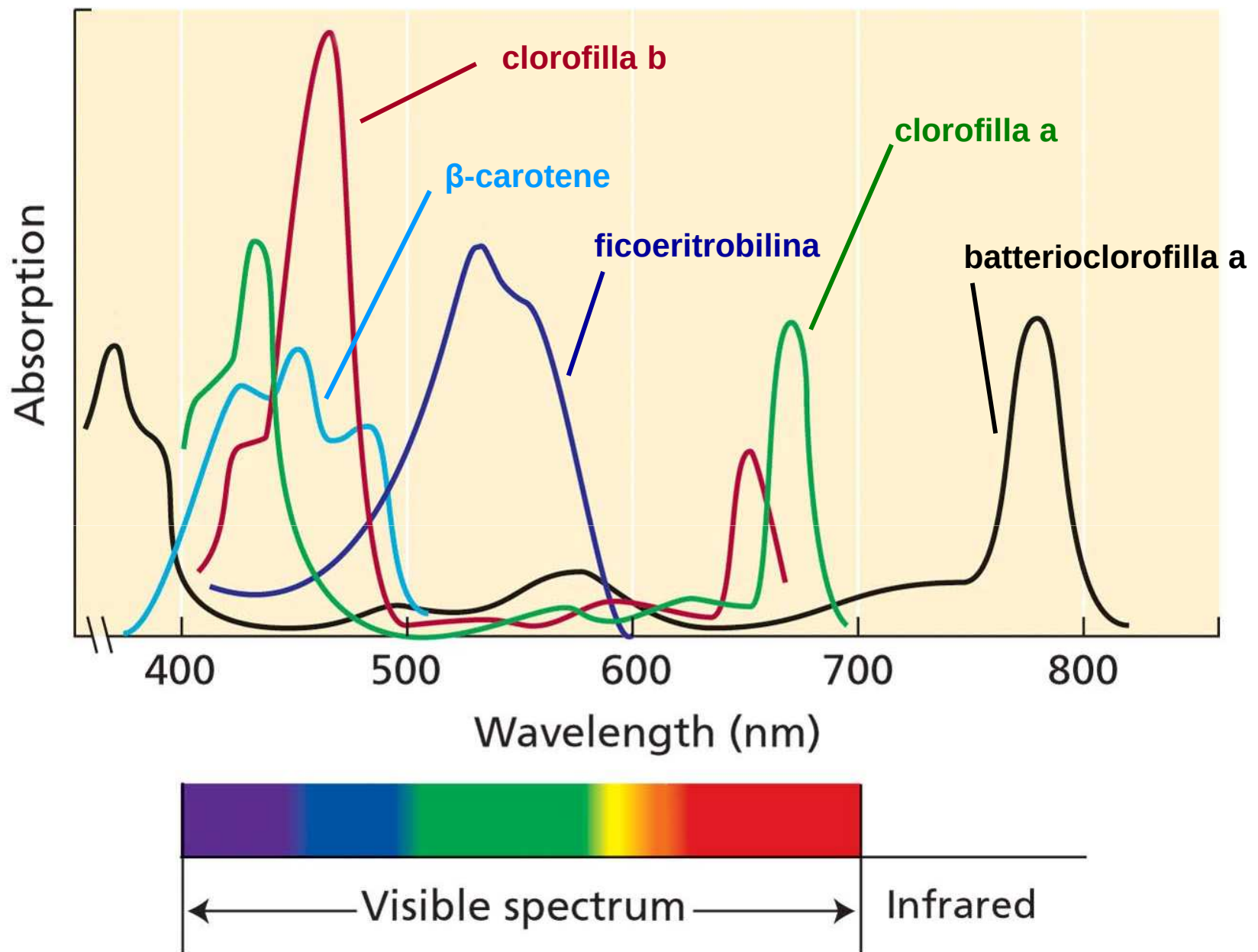
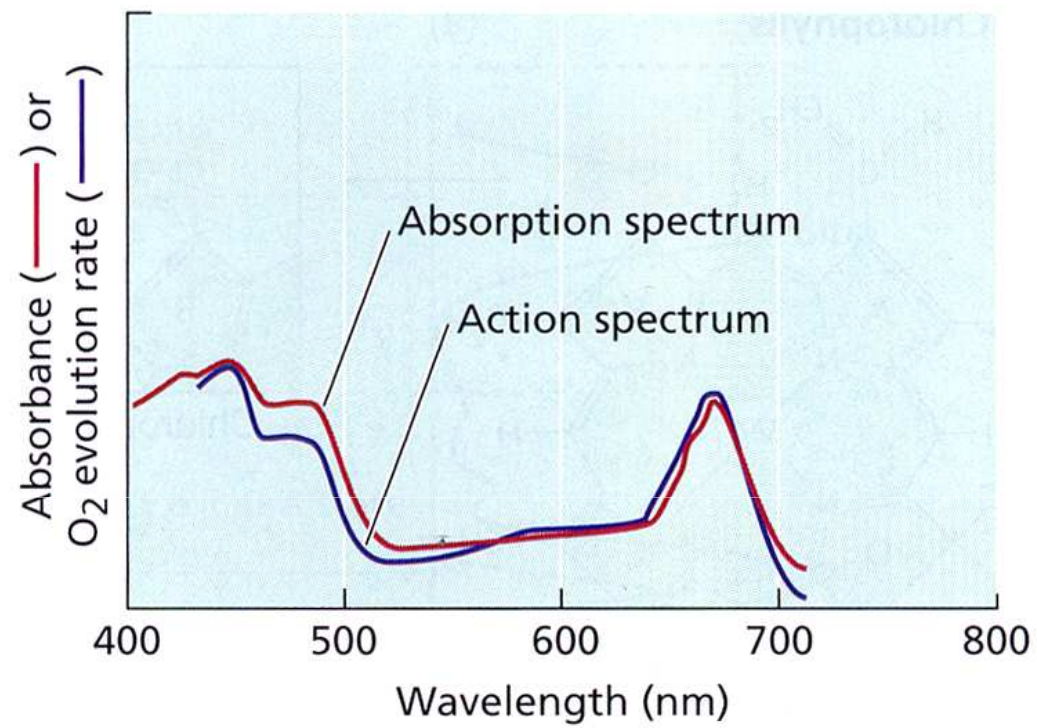


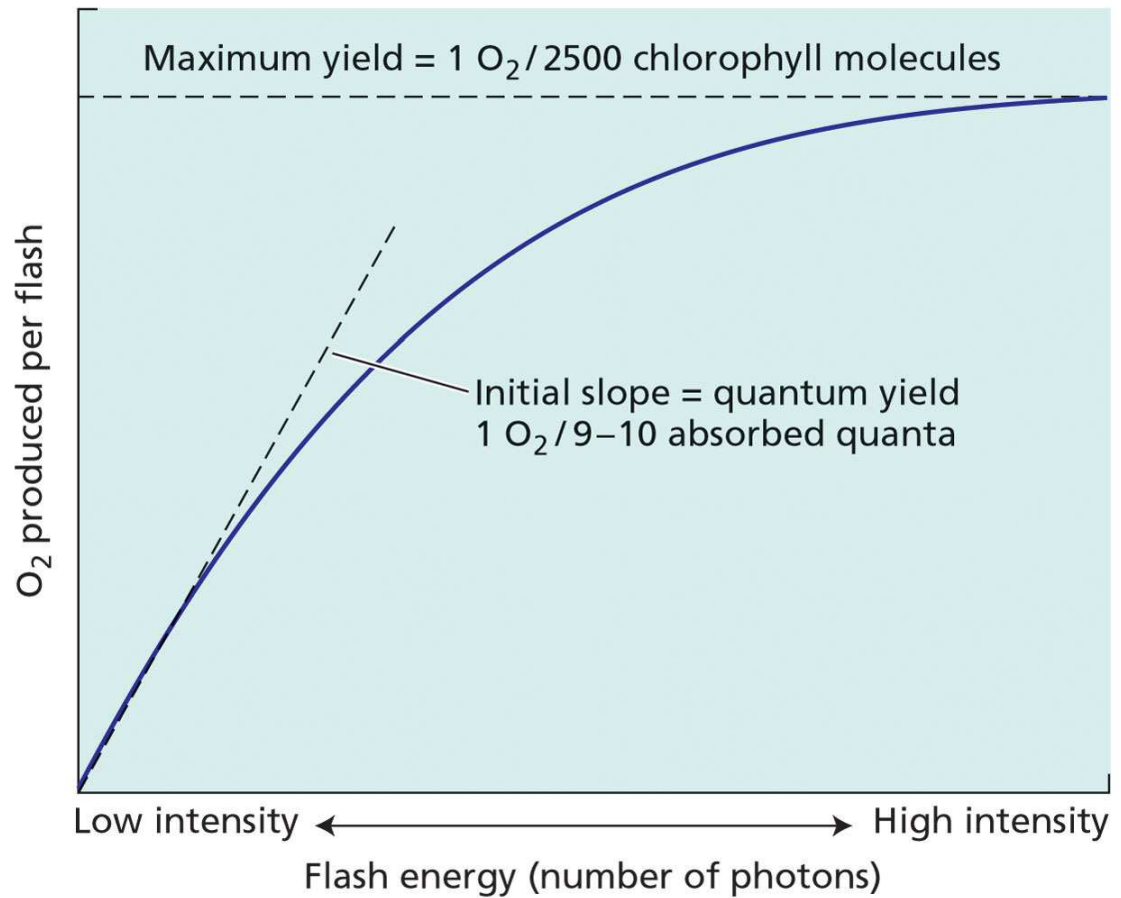
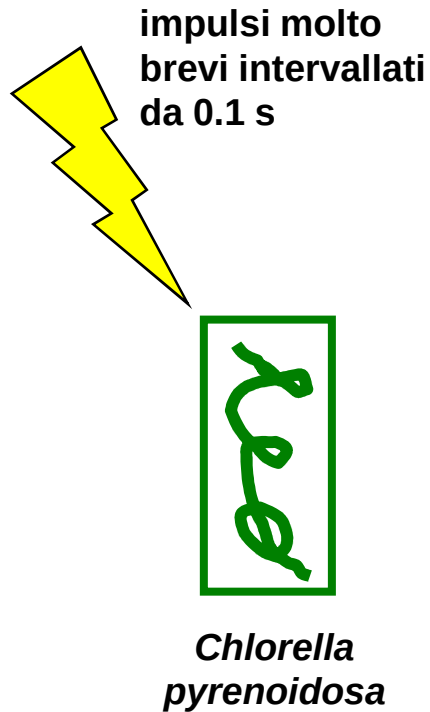
Table 7.1
Distribution of chlorophylls and other photosynthetic pigments

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					-	-	-	-	-	-	+	+	-





più molecole di Chl cooperano tra loro



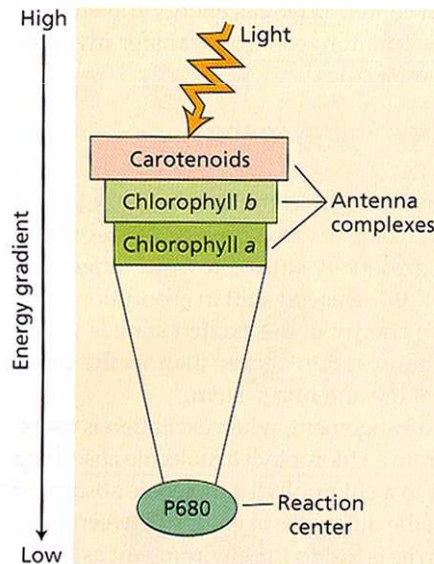
la luce viene captata dai sistemi antenna

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

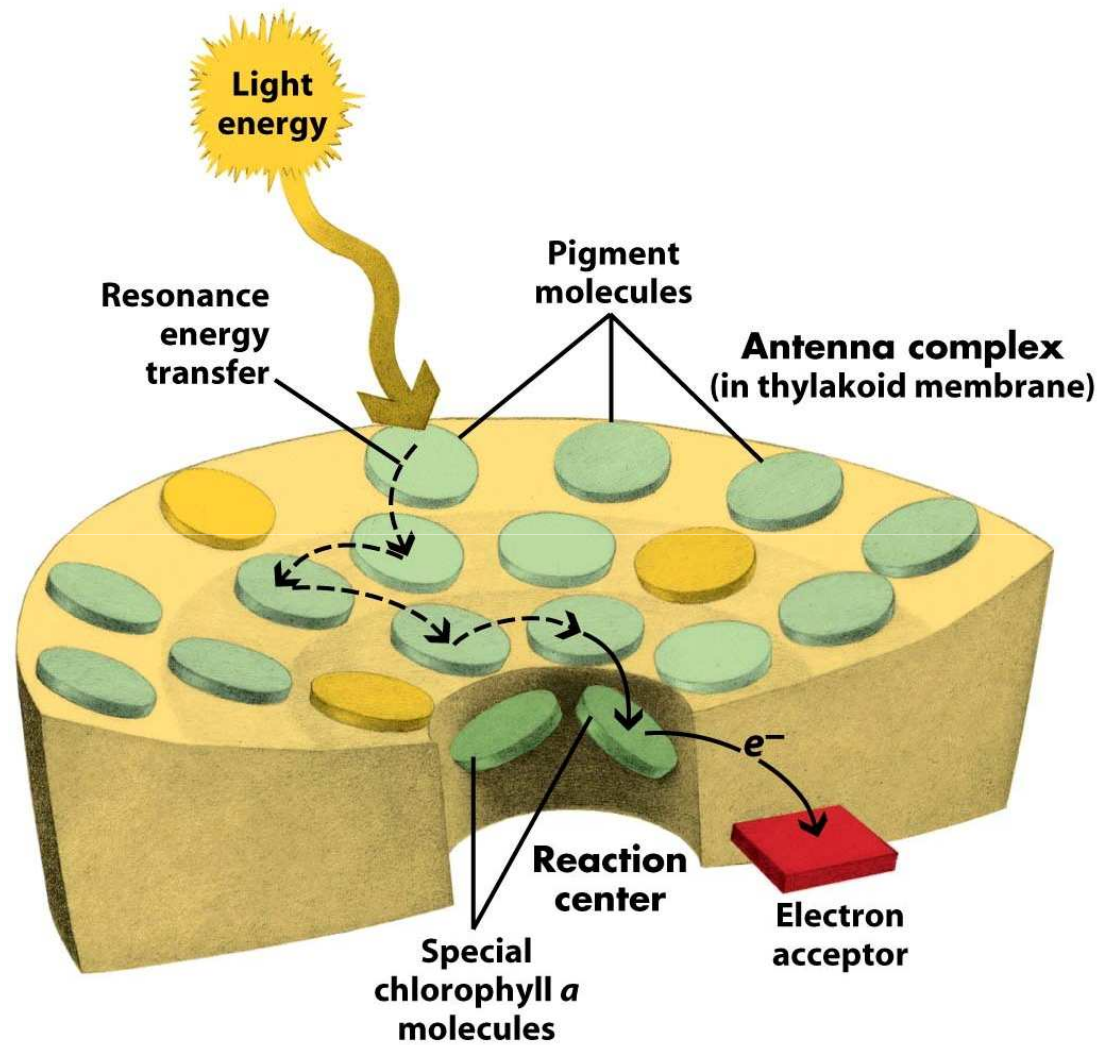


i sistemi antenna inviano l'energia ai centri di reazione

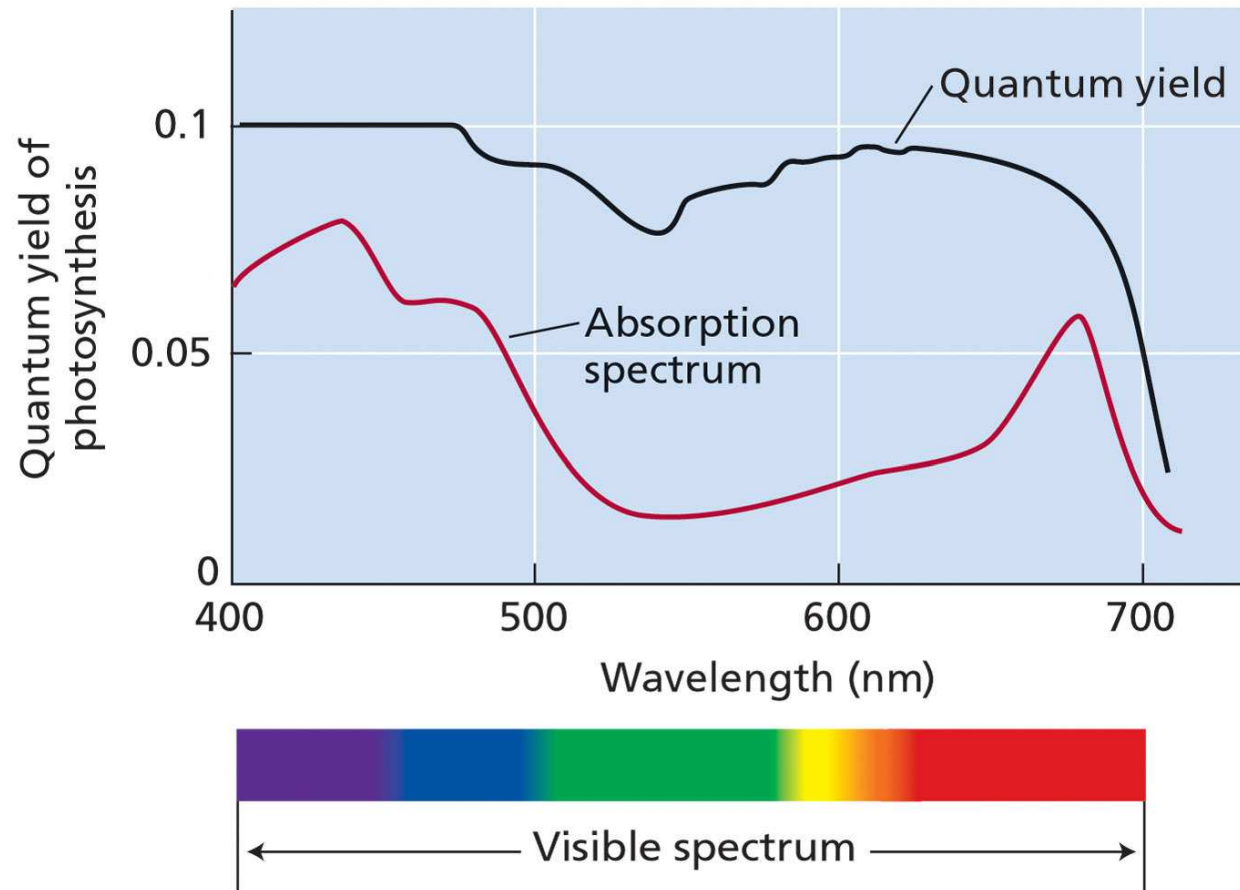
trasferimento di
energia per risonanza



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



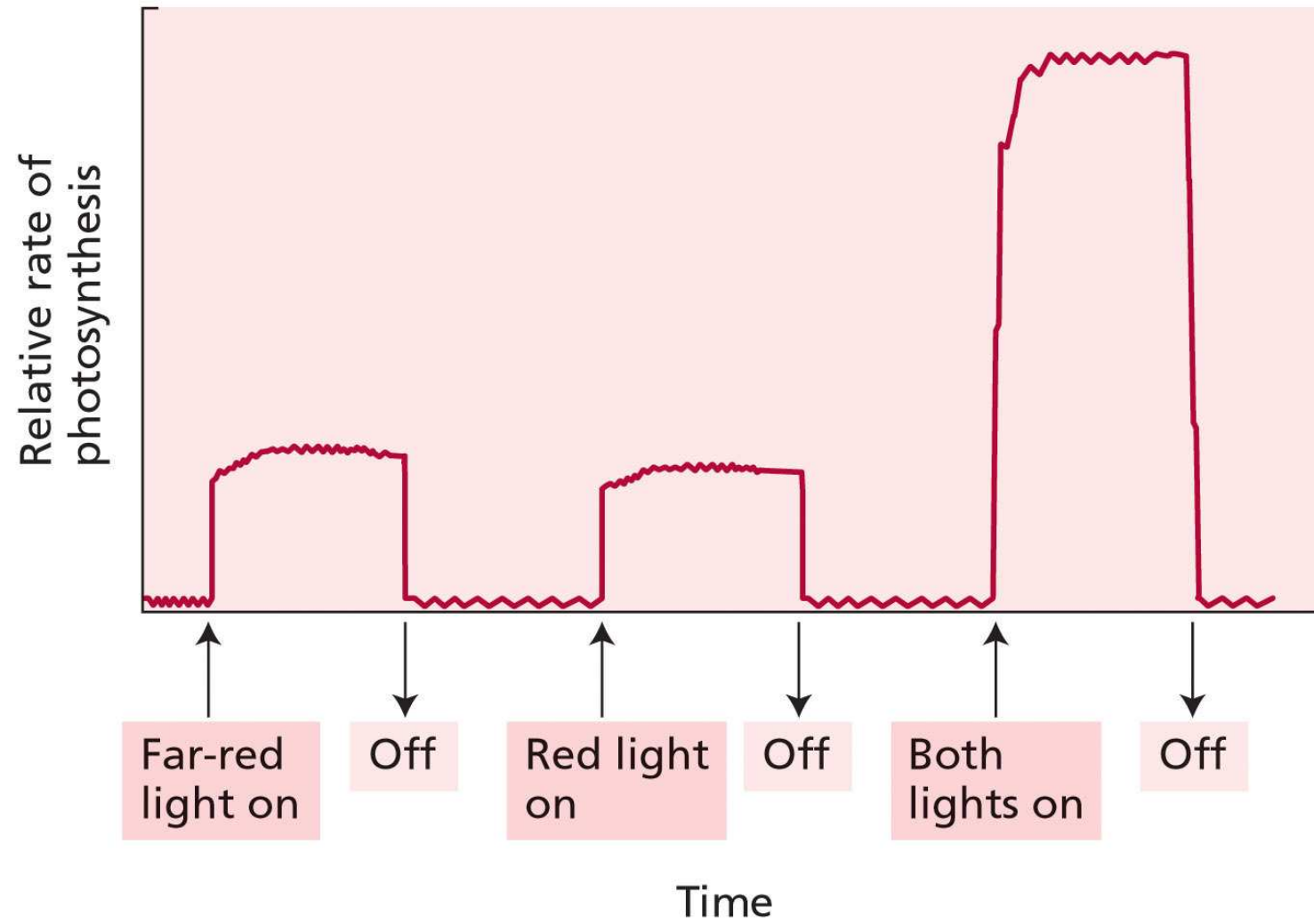
**NELLA FOTOSINTESI DUE
FOTOSISTEMI OPERANO IN SERIE**



PLANT PHYSIOLOGY, Third Edition, Figure 7.12 © 2002 Sinauer Associates, Inc.

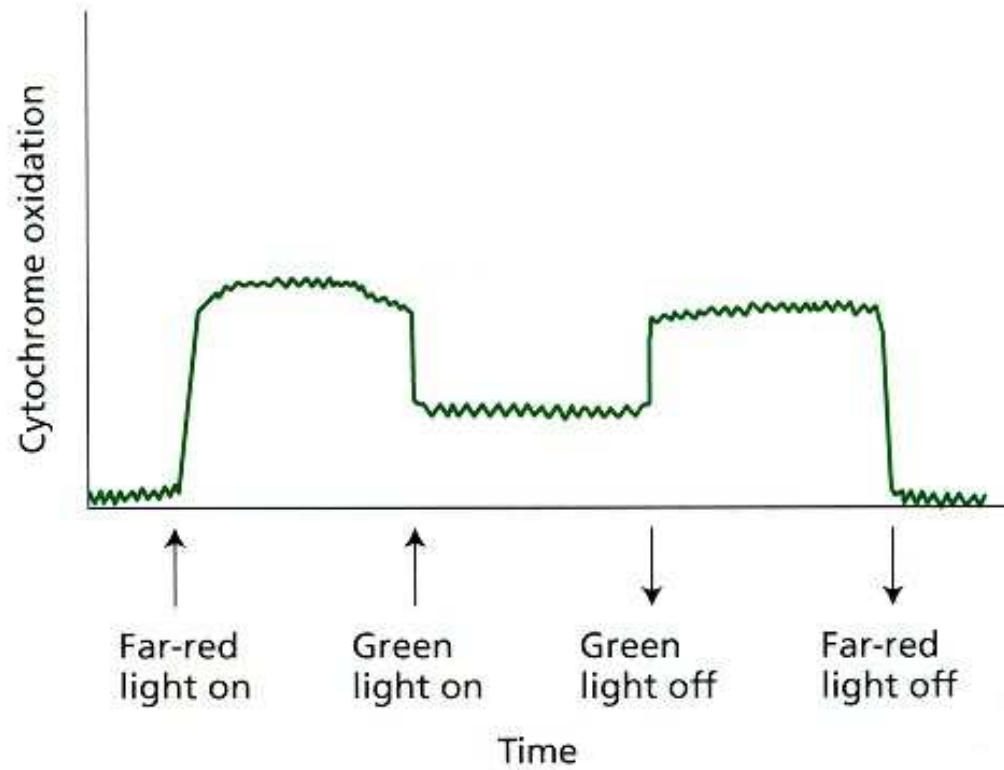
l'effetto non è dovuto al fatto che l'assorbimento diminuisce, poiché la resa quantica misura solo la luce assorbita

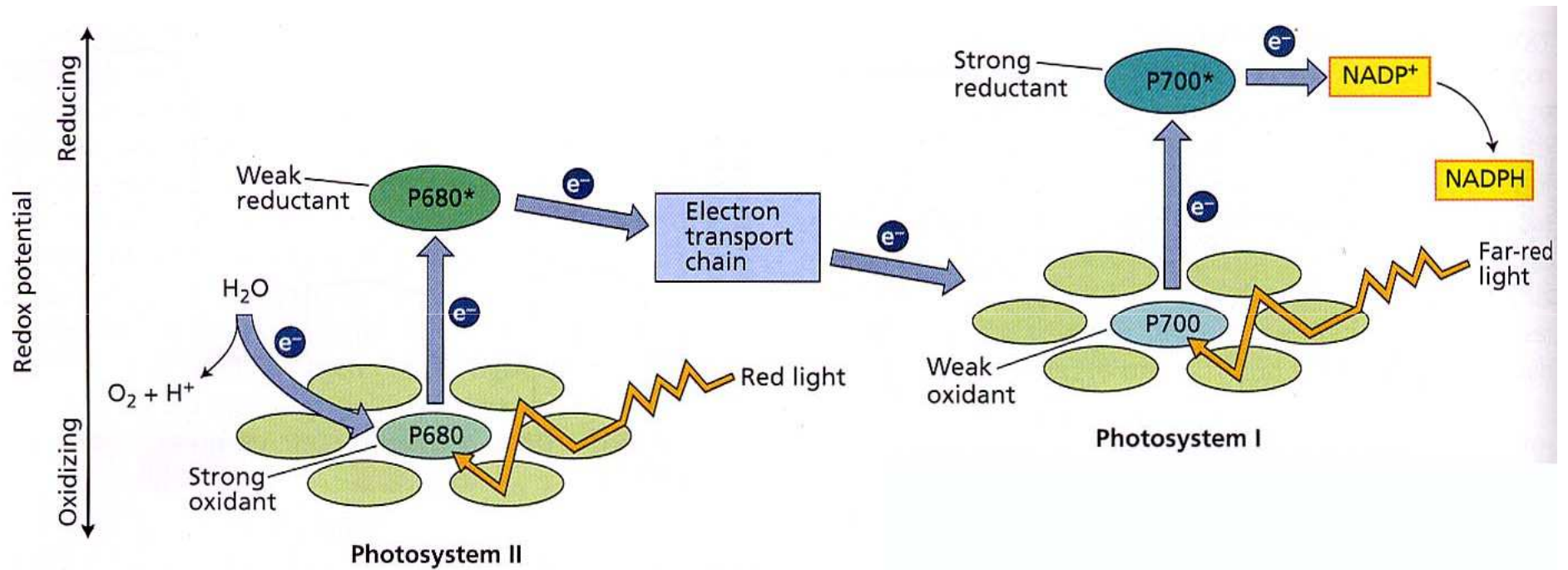
EFFETTO DI AMPLIFICAZIONE



EFFETTO ANTAGONISTICO

studio dello stato di ossidazione del citocromo



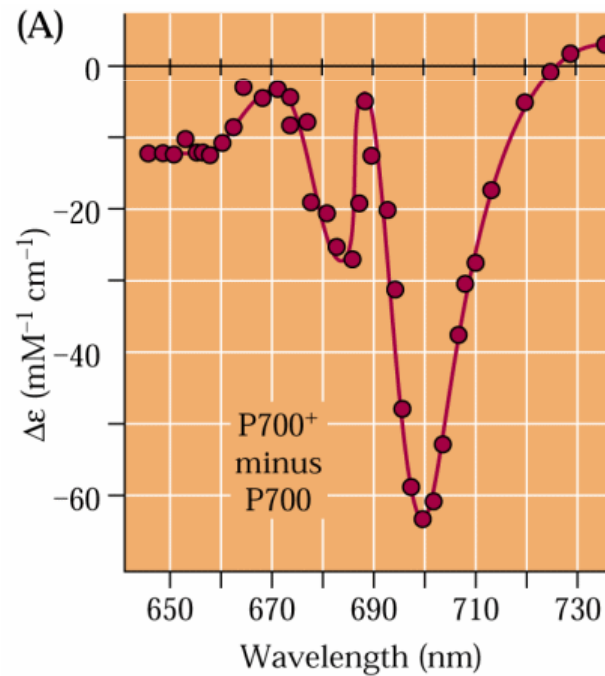


Perchè il P680 e il P700 si chiamano così?

spettroscopia differenziale di assorbimento

si applica a pigmenti che subiscono reazioni ossidoriduttive alla luce

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{luce}} - \epsilon_{\text{buio}}$$



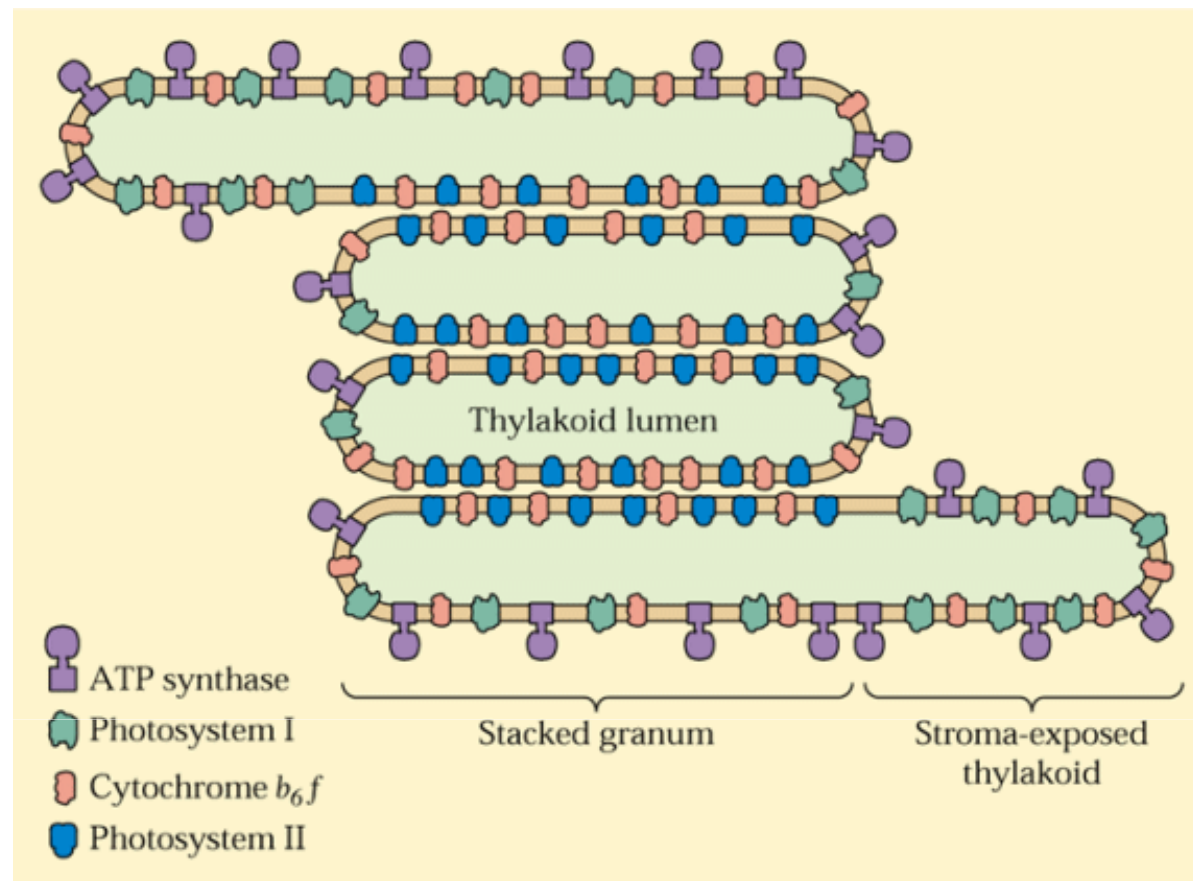
principali complessi proteici dei tilacoidi

FOTOSISTEMA I

FOTOSISTEMA II

CITOCROMO b_6f

ATP sintasi



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

**non è richiesta una stechiometria 1:1
il fotosistema II è in eccesso**

il rapporto può cambiare in funzione delle condizioni ambientali

Tabella 12.5 La stechiometria dei fotosistemi in diversi sistemi ossigenici e in risposta a cambiamenti nella qualità della luce

<i>Sistema</i>	<i>Rapporto PSII/PSI</i>
Cianobatteri	0,4
Alghe rosse	0,4
Alghe verdi	1,4
Mutante <i>Su/Su</i> di tabacco	2,7
Mutanti clorina di orzo	3,0
Plastidi sviluppati in luce intermittente	4,1
Cloroplasti di pisello	
Da piante cresciute in luce PSII (550-600 nm)	1,2
Da piante cresciute in luce solare	1,8
Da piante cresciute in luce PSI (>600 nm)	2,3
<i>Synechococcus</i> 6301	
Cresciuto in luce PSII	0,3
Cresciuto in luce solare	0,5
Cresciuto in luce PSI	0,7

**le piante C4 hanno un eccesso di fotosistema I
(cellule della guaina del fascio)**

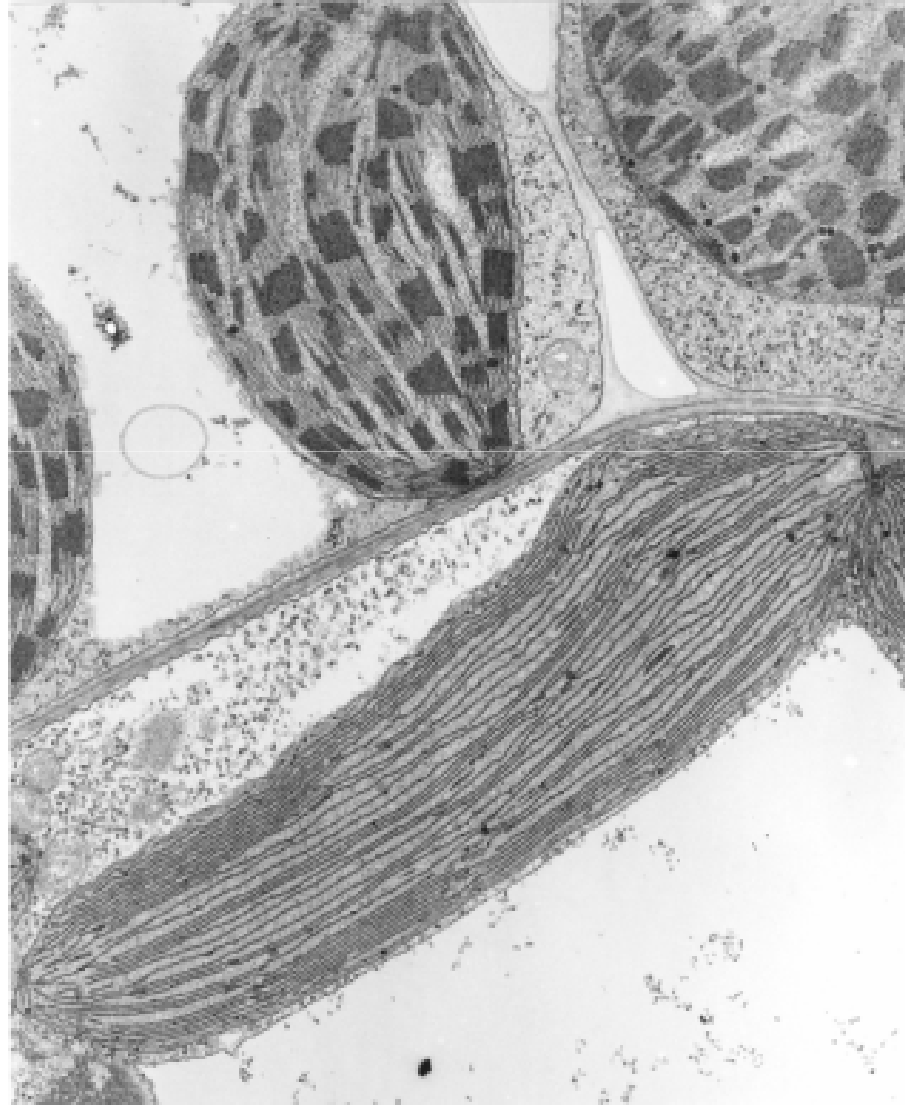
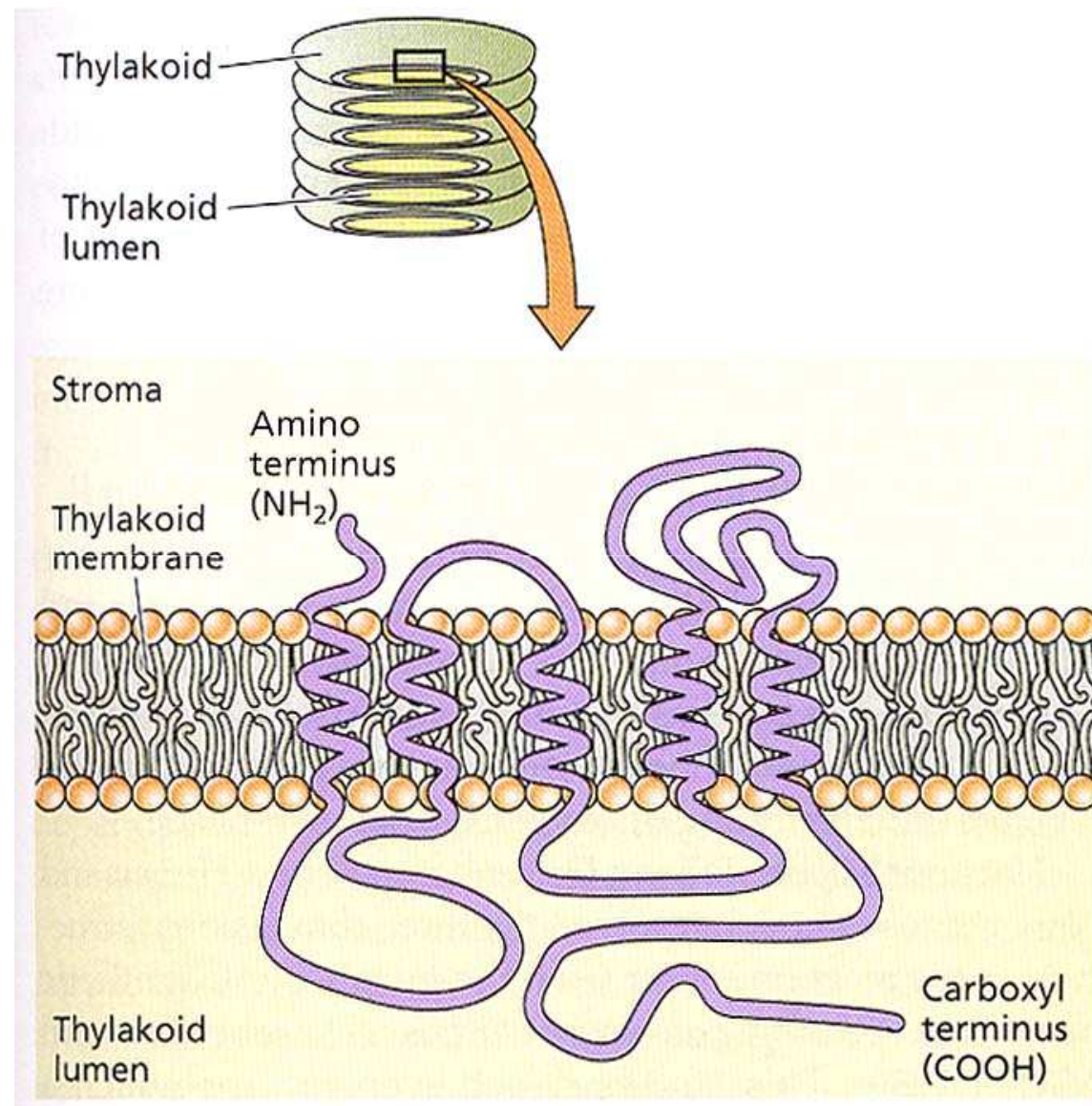
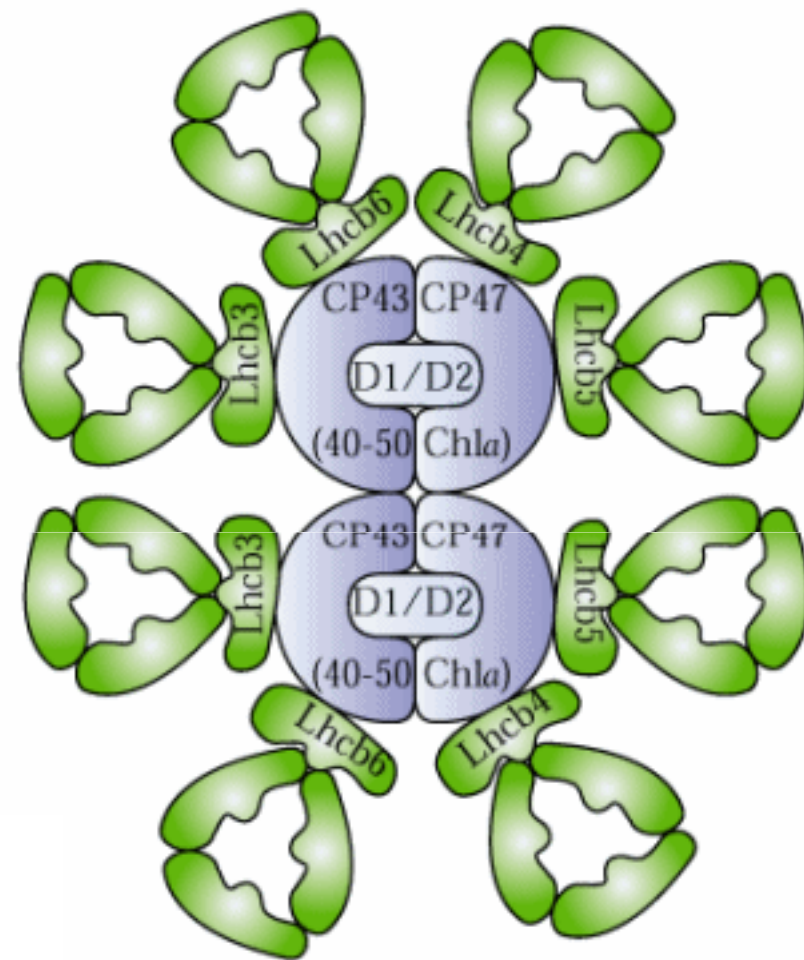


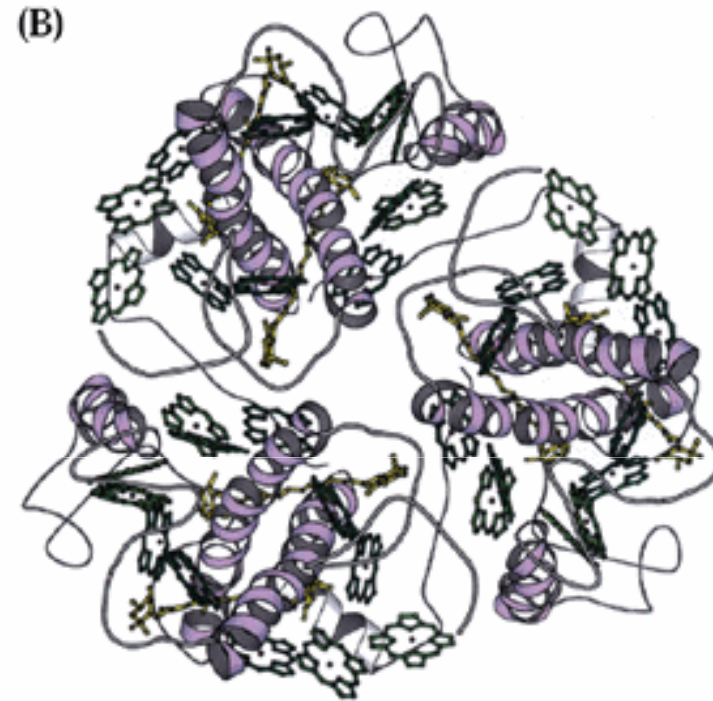
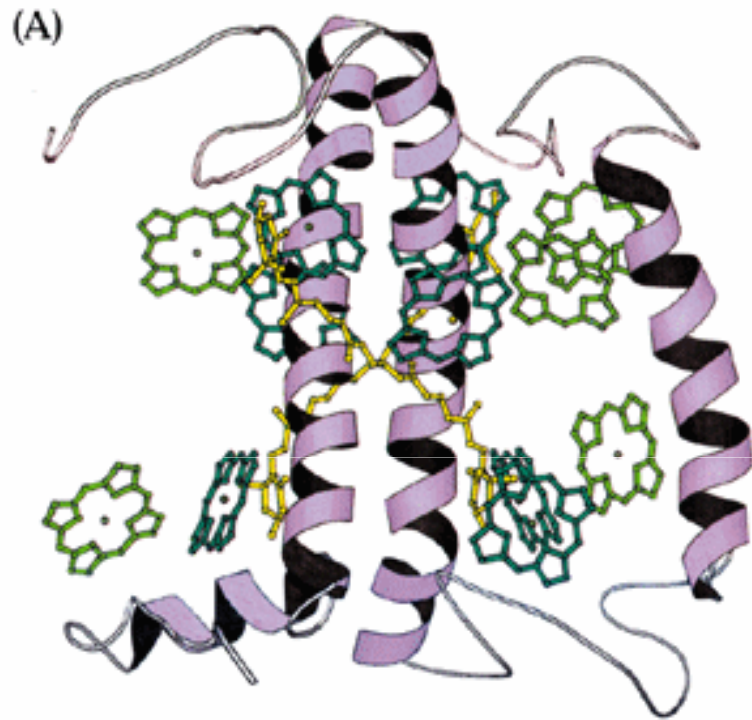
Tabella 12.6 Le subunità polipeptidiche del complesso del core del PSII

<i>Proteina</i>	<i>Gene</i>	<i>Ubicazione del gene^a</i>	<i>Massa molecolare</i>	<i>Funzione</i>
Subunità idrofobiche				
D1	<i>psbA</i>	C	32	Proteina del centro di reazione
D2	<i>psbB</i>	C	34	Proteina del centro di reazione
CP47	<i>psbC</i>	C	51	Antenna
CP43	<i>psbD</i>	C	43	Antenna
Cyt b ₅₅₉				
Subunità α	<i>psbE</i>	C	9	Sconosciuta
Subunità β	<i>psbF</i>	C	4	Sconosciuta
PsbH-PsbN	<i>PsbH-PsbN</i>	C	3,8-10	Sconosciuta
22 kDa	<i>psbS</i>	N	22	Fotoprotezione
Subunità idrofiliche				
33 kDa	<i>psbO</i>	N	33	Evoluzione di ossigeno
23 kDa	<i>psbP</i>	N	23	Evoluzione di ossigeno
17 kDa	<i>psbQ</i>	N	17	Evoluzione di ossigeno
10 kDa	<i>psbR</i>	N	10	Sconosciuta





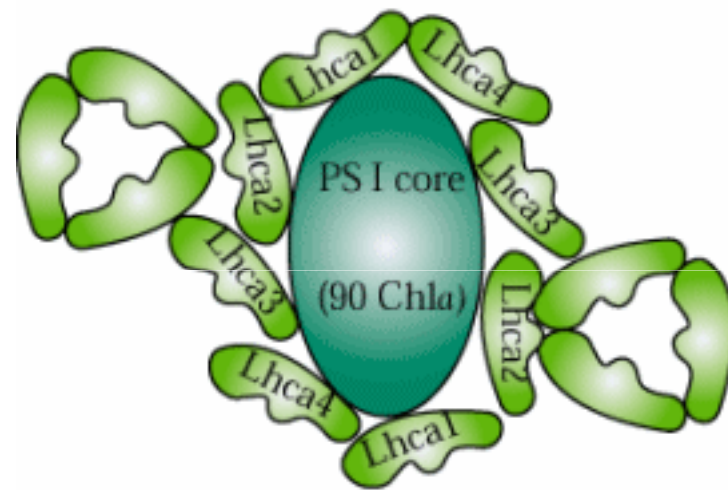
Photosystem II



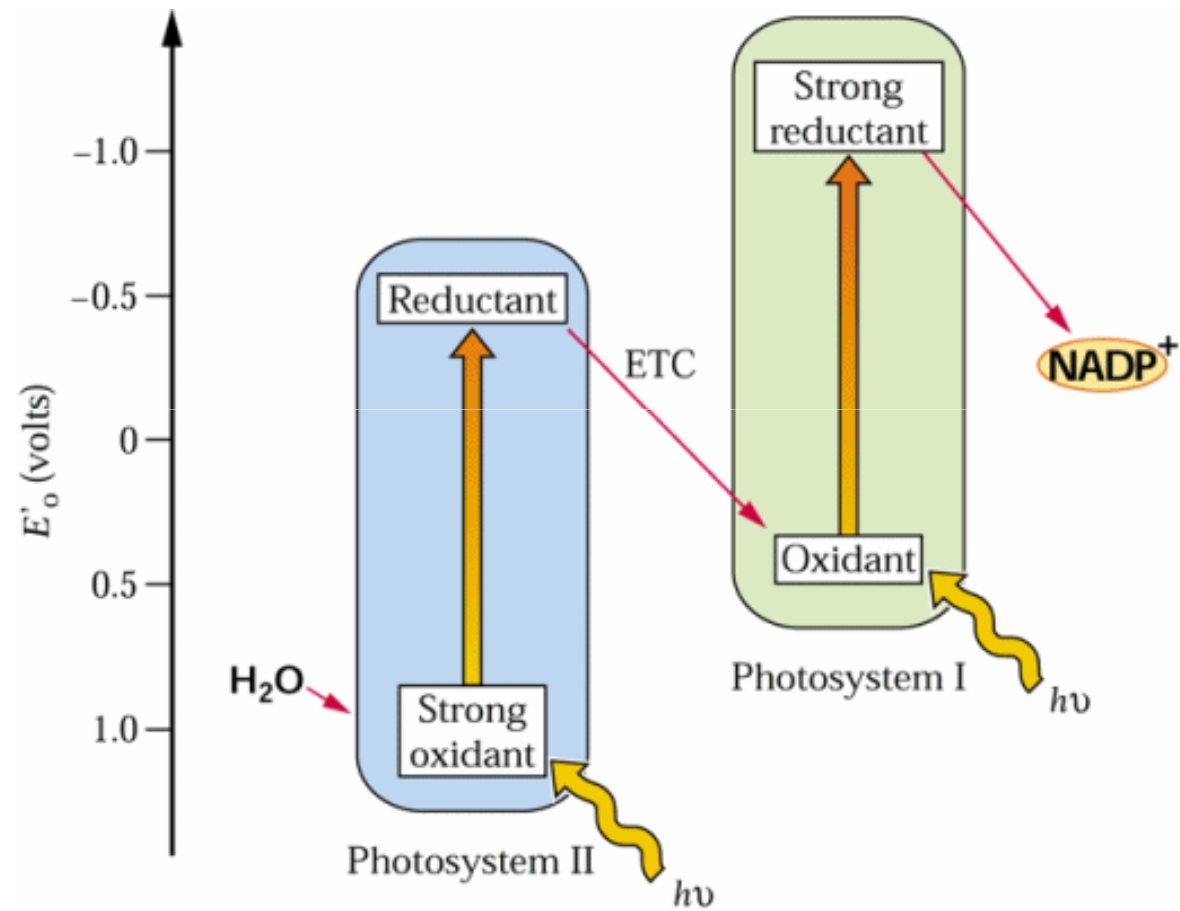
L'LHC II è stato cristallizzato

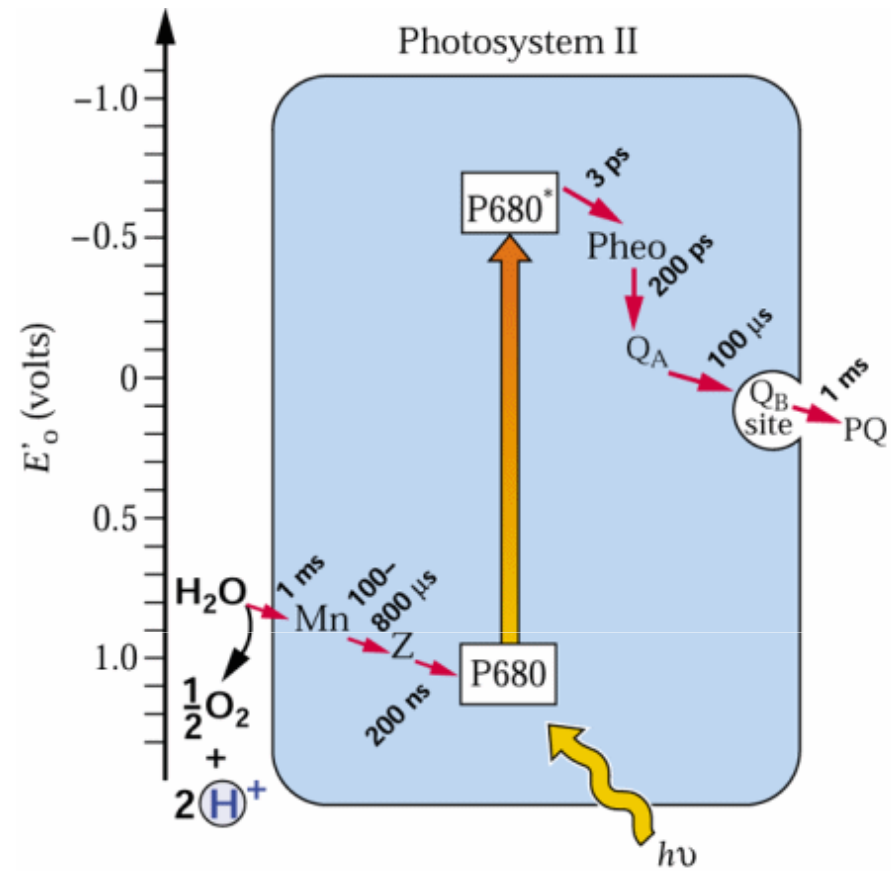
Tabella 12.8 Le subunità polipeptidiche del complesso del core del PSI

<i>Proteina</i>	<i>Gene</i>	<i>Ubicazione del gene^a</i>	<i>Massa molecolare</i>	<i>Funzione</i>
Subunità idrofobiche				
PsaA	<i>psaA</i>	C	83	Proteina del centro di reazione
PsaB	<i>psaB</i>	C	82	Proteina del centro di reazione
PsaG	<i>psaG</i>	N	11	Sconosciuta
PsaI	<i>psaI</i>	C	4	Sconosciuta
PsaJ, PsaM	<i>psaJ, psaM</i>	C	5, 3,5	Sconosciuta
PsaK, PsaL	<i>psaK, psaL</i>	N	8,4, 18	Sconosciuta
Subunità idrofiliche				
Con orientazione stromale				
PsaC	<i>psaC</i>	C	9	Apoproteina Fe-S
PsaD	<i>psaD</i>	N	18	Ancoraggio per la ferredossina
PsaE	<i>psaE</i>	N	10	Trasporto elettronico ciclico
PsaH	<i>psaH</i>	N	10	Linker per LHCI
Con orientazione luminale				
PsaF	<i>psaF</i>	N	17	Ancoraggio per la plastocianina
PsaN	<i>psaN</i>	N	10	Sconosciuta



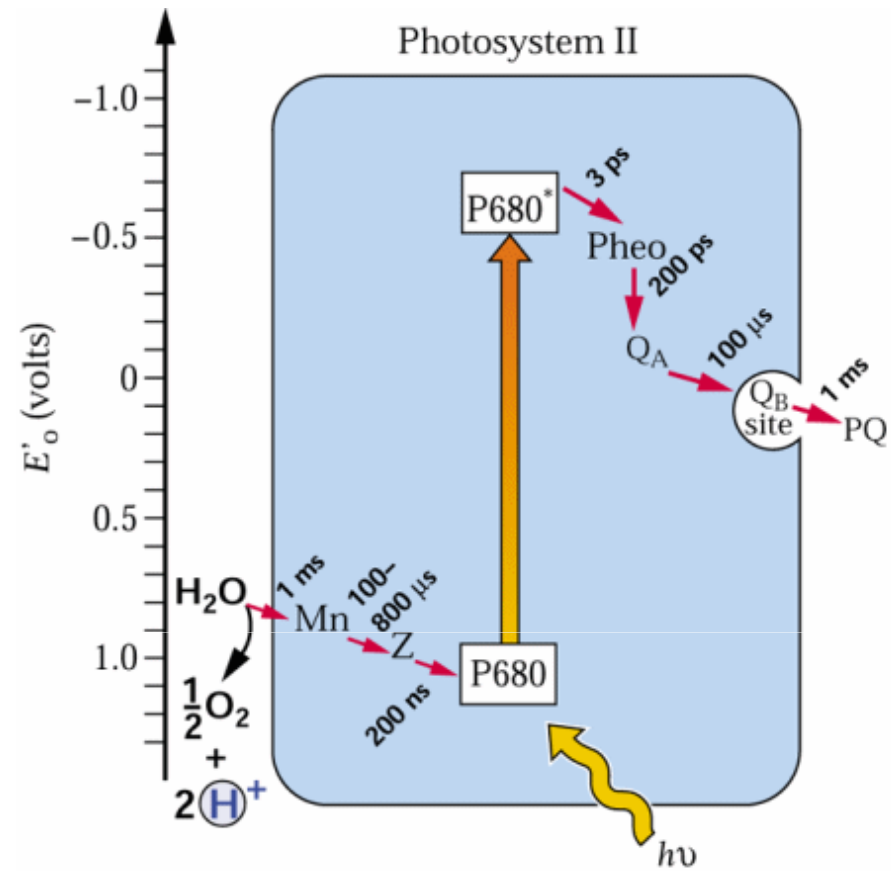
LO SCHEMA Z



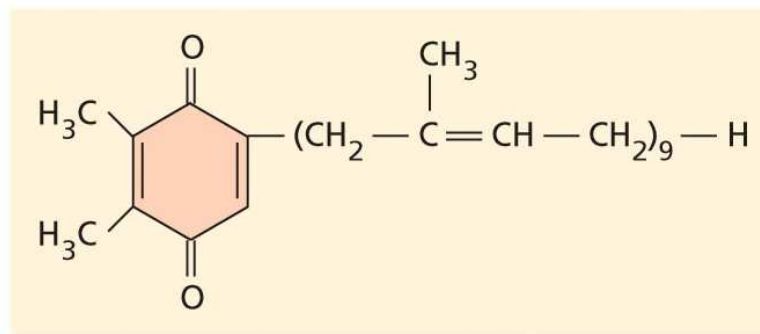


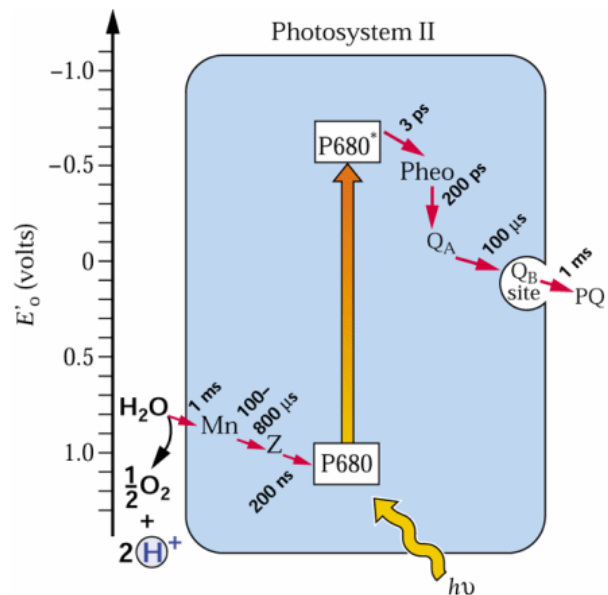
feofitina

clorofilla in cui l'atomo di magnesio è
rimpiazzato da due atomi di idrogeno



plastoquinone





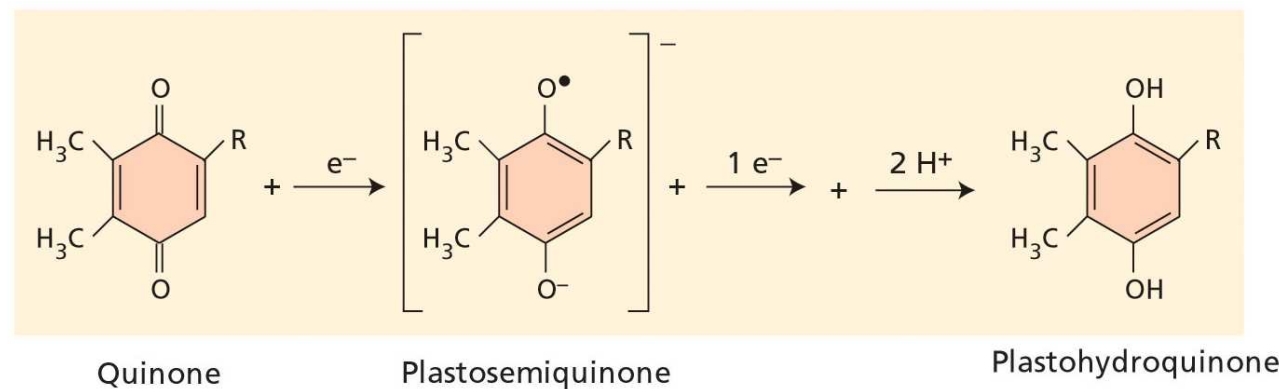
un elettrone è trasferito dalla feofitina a $Q_A \rightarrow Q_A^-$
(plastosemichinone)

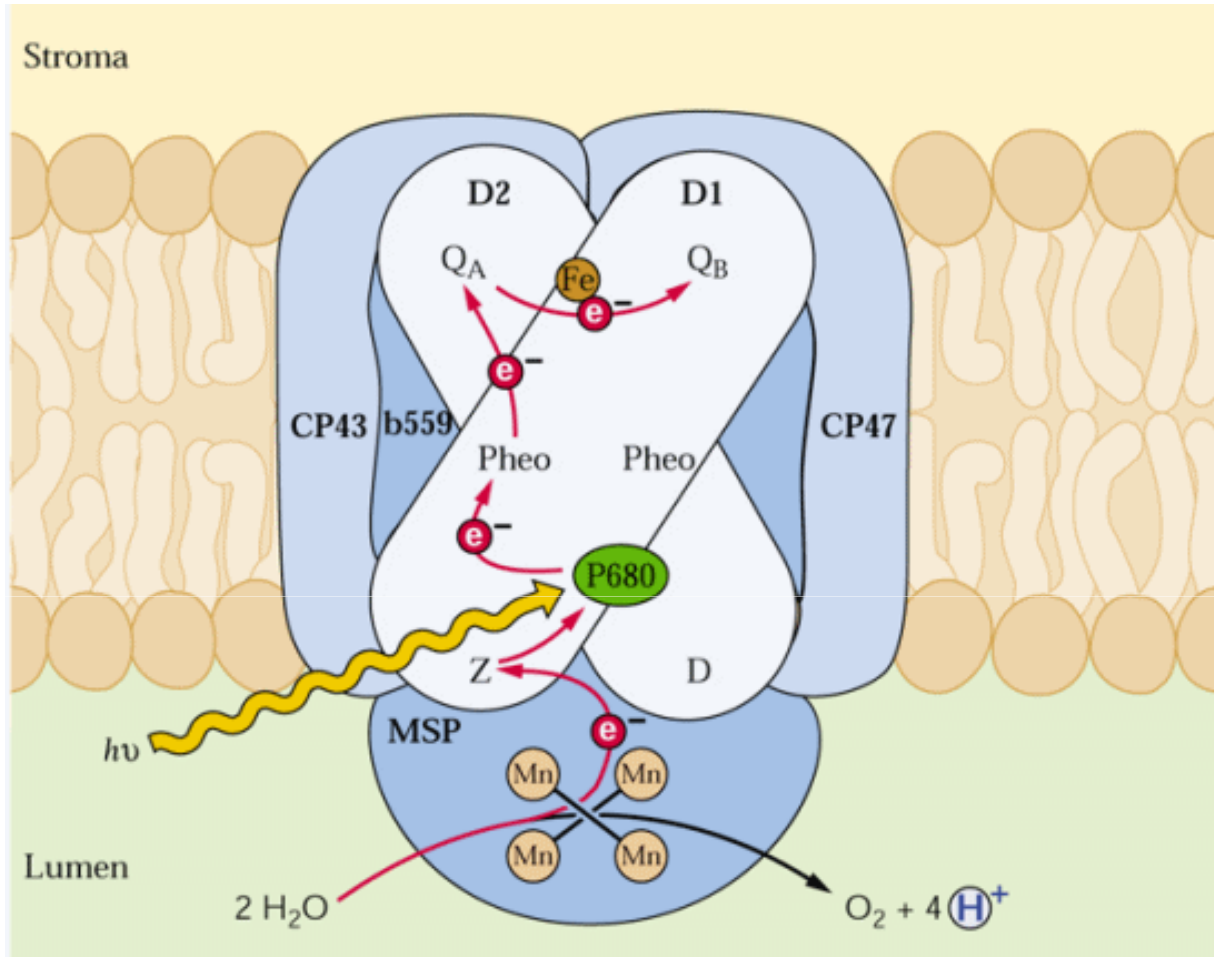
l'elettrone passa da Q_A^- a $Q_B \rightarrow Q_A^-$ diventa Q_A

un secondo elettrone passa dalla feofitina a $Q_A \rightarrow Q_A^-$
diventa Q_A^-

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

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

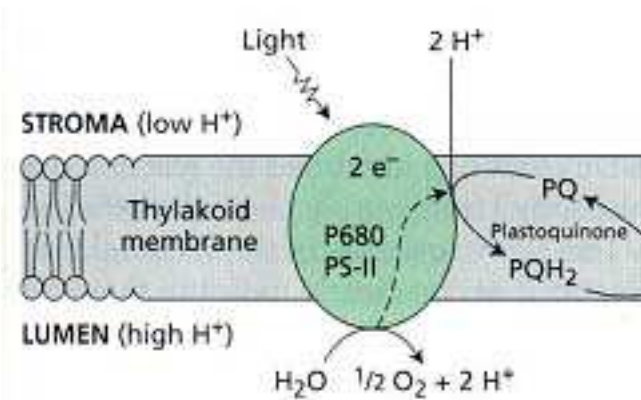




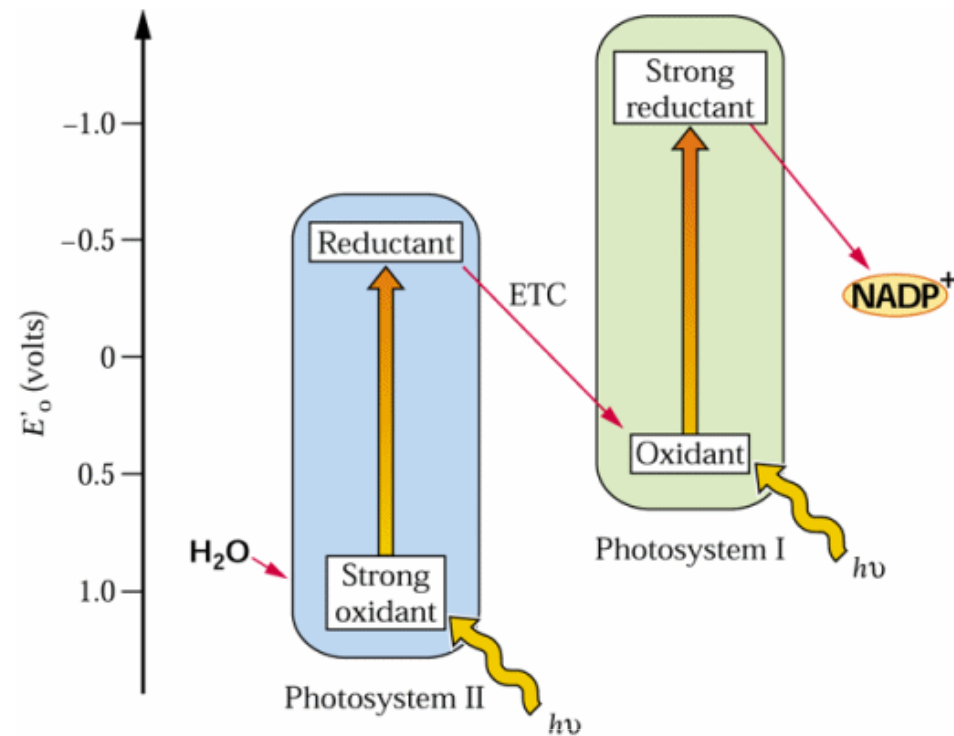
**l'idrochinone si dissocia dal PS-II e diffonde
attraverso la membrana plasmatica**



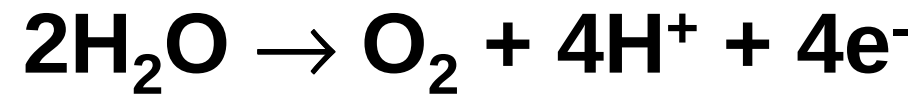
riduzione citocromo b_6f



**i due protoni vengono
presi dallo stroma**



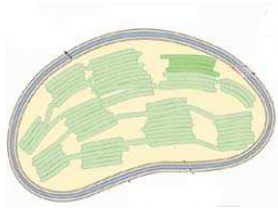
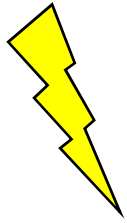
il $P680^+$ è un forte ossidante
 è in grado di ossidare l'acqua



**L'ossidazione dell'acqua coinvolge
una complessa serie di reazioni nel
PS-II**

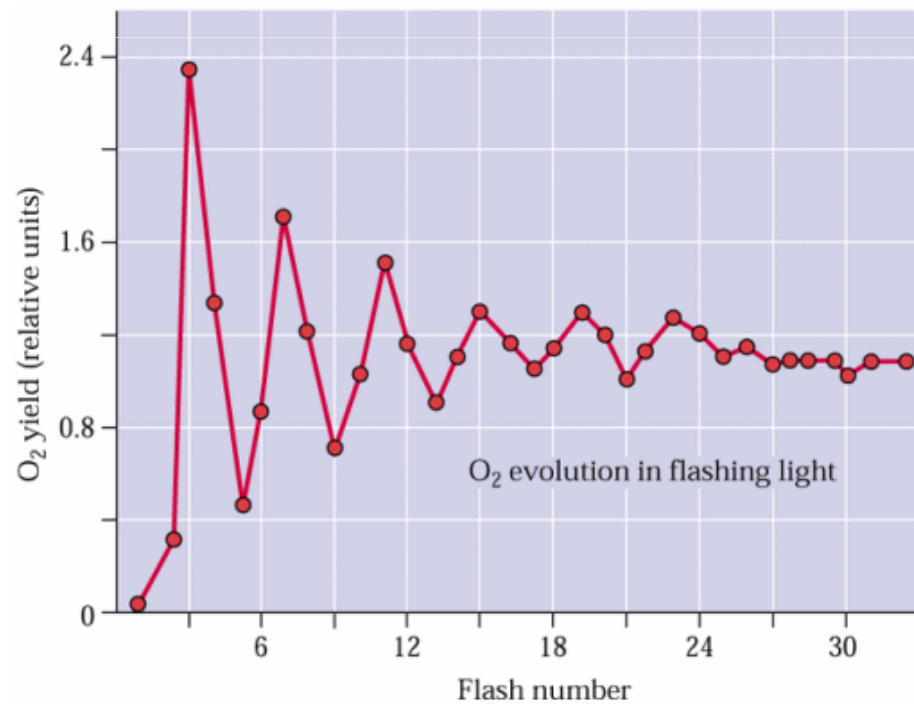
**l'apparato di evoluzione
dell'ossigeno esiste in
diversi stati di ossidazione**

serie di flash



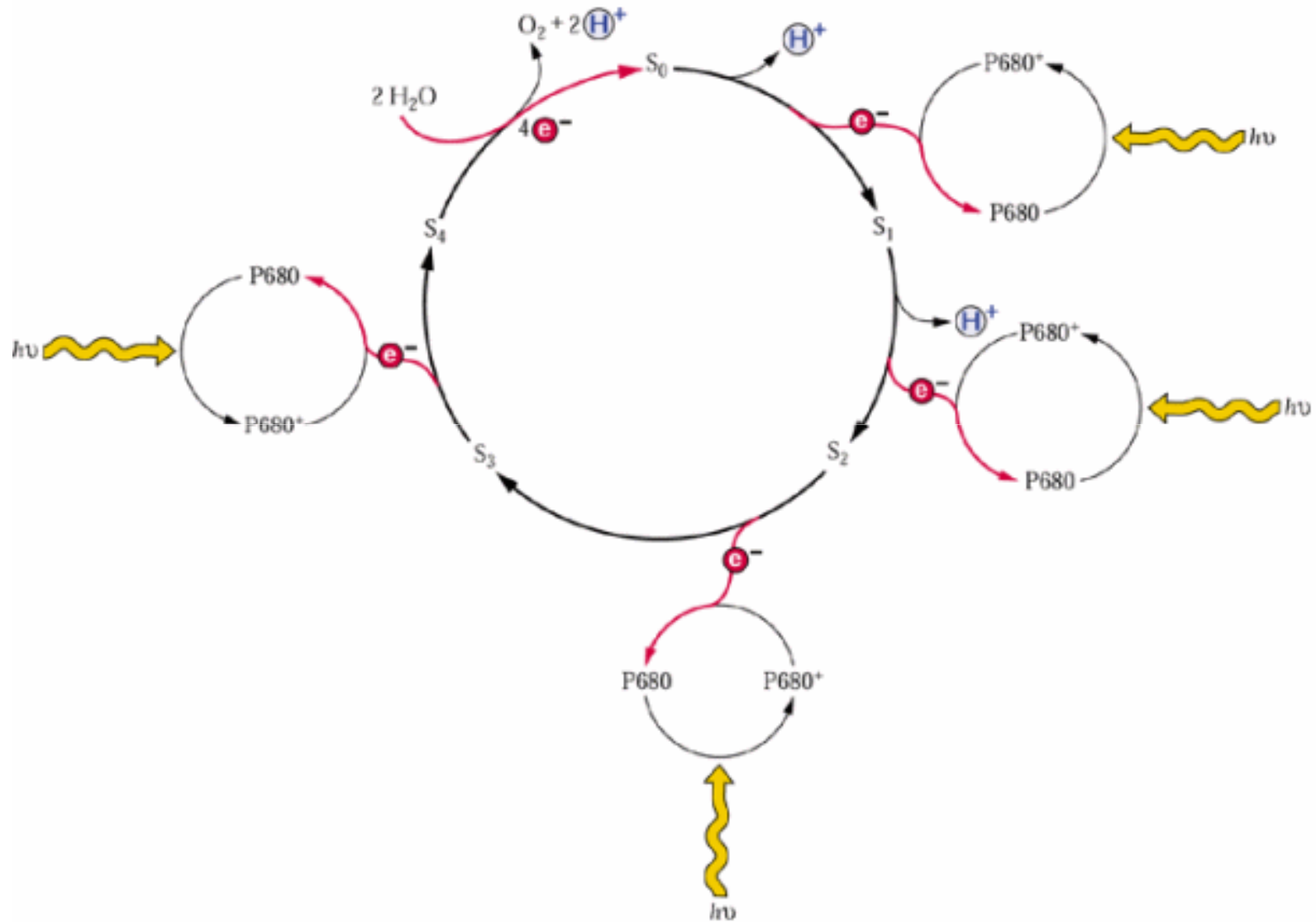
→ **produzione O_2**

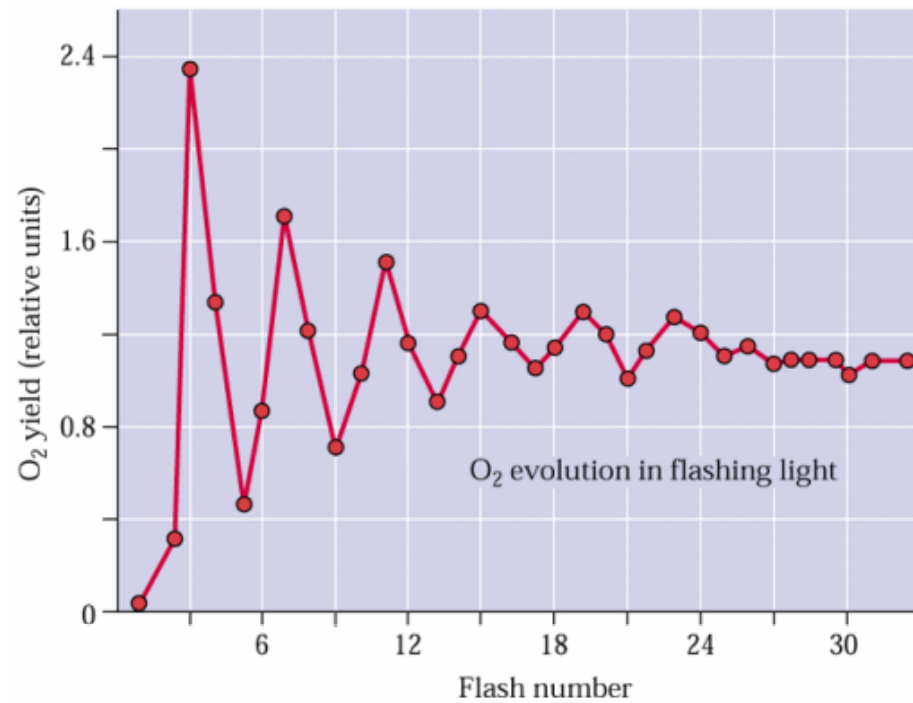
cloroplasti al buio



l' O_2 viene prodotto al III flash e ogni 4 flash successivi

lo stato S4 è l'unico in grado di ossidare l'acqua





“buchi” lampi che non riescono ad ossidare il P680

“colpi doppi” lampi che ossidano il P680 due volte

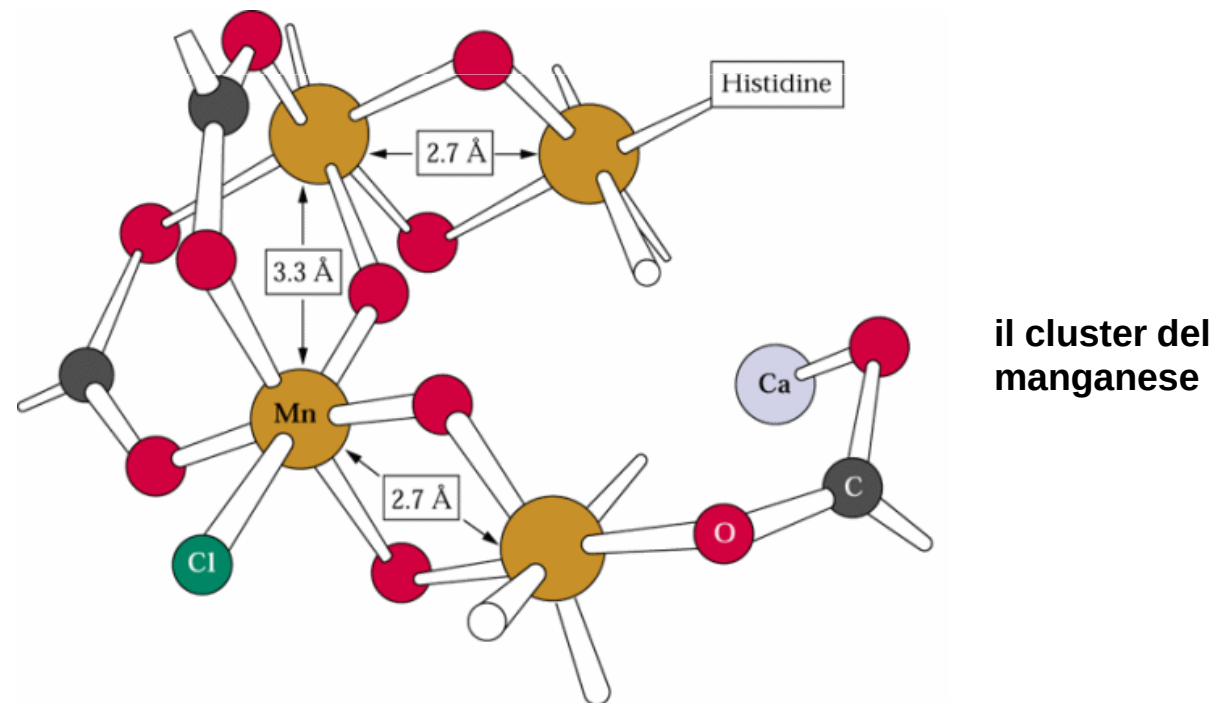
“rilassamenti” decadimenti degli stadi S2 e S3 allo stadio S1 al buio

qual è la natura biochimica del complesso che evolve l'ossigeno?

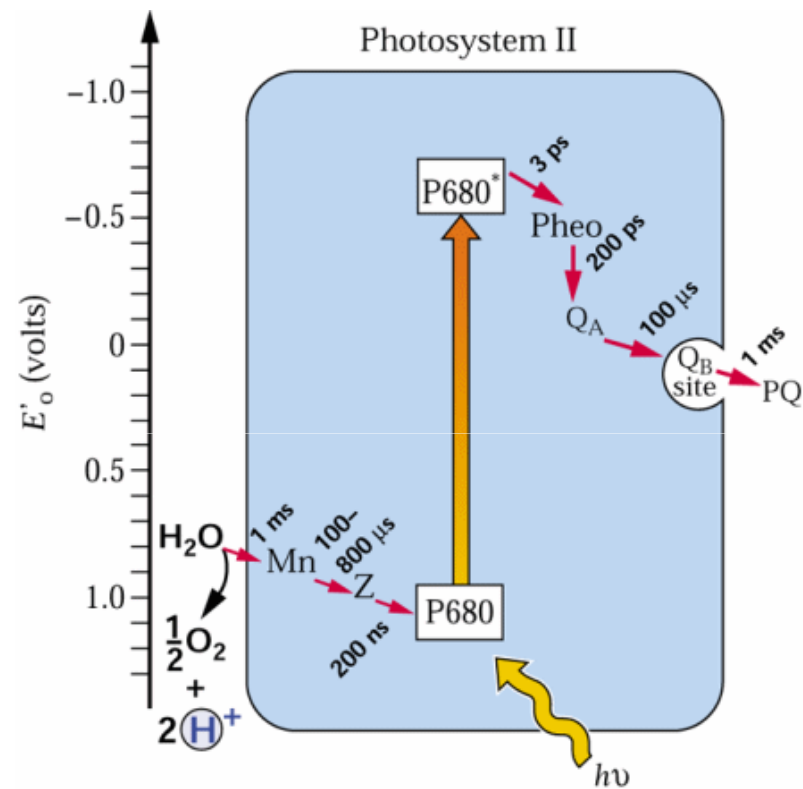
alghe e cloroplasti isolati → carenza di manganese = no O₂

studi spettroscopici → atomi di Mn associati a D1

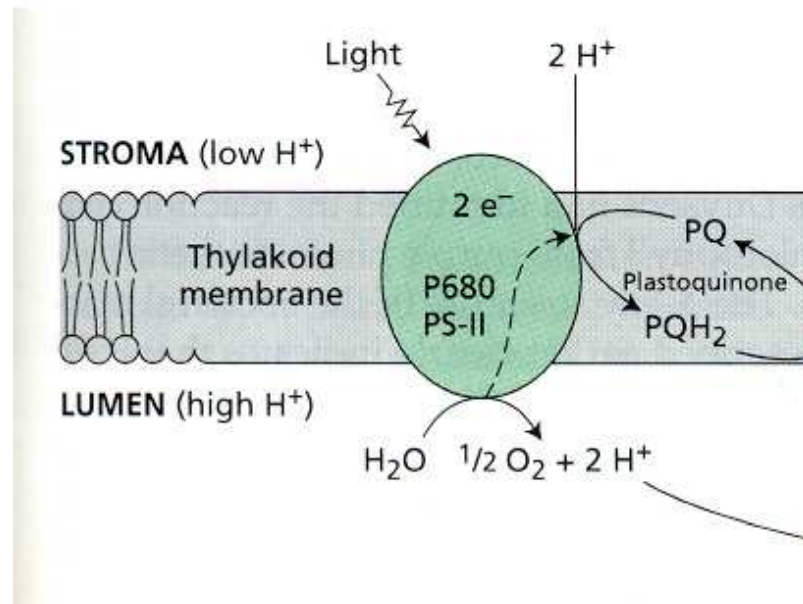
il cloro e il calcio sono implicati



il legame tra il $P680^+$ e il cluster del Mn non è diretto



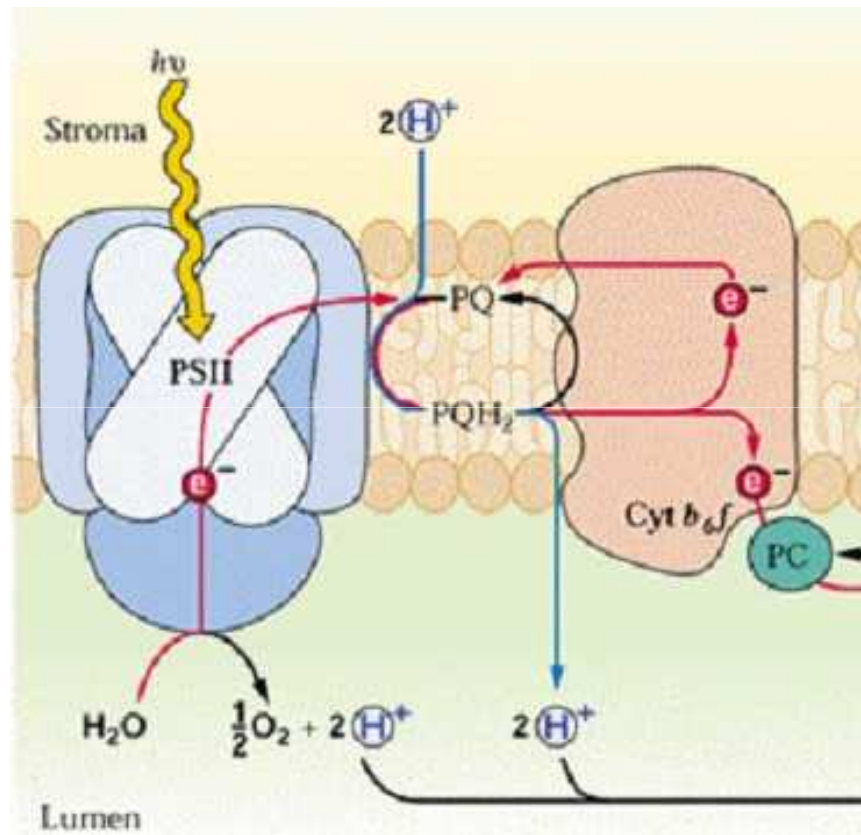
Z = residuo di tirosina della proteina D1



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

**il PS-II funziona come un'acqua-plastochinone
ossidoreduttasi dipendente dalla luce**

plastoquinone → citocromo b_6f



CITOCROMO b_6f

contiene tre carriers di elettroni:

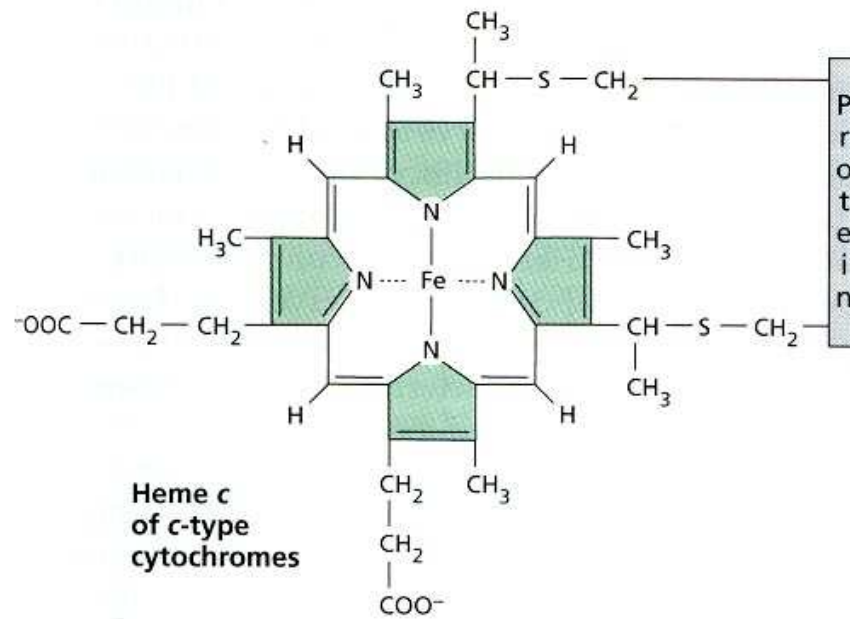
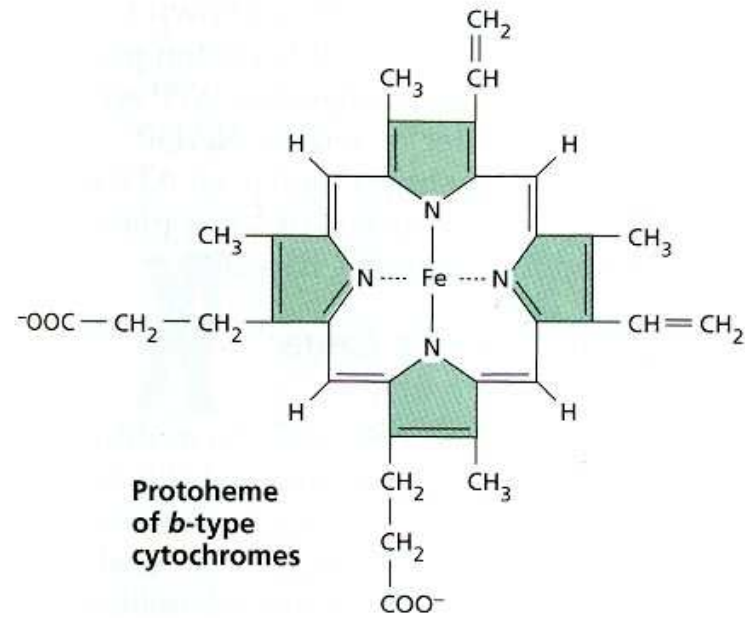
citocromo di tipo b (Cyt b_6 , due gruppi eme)

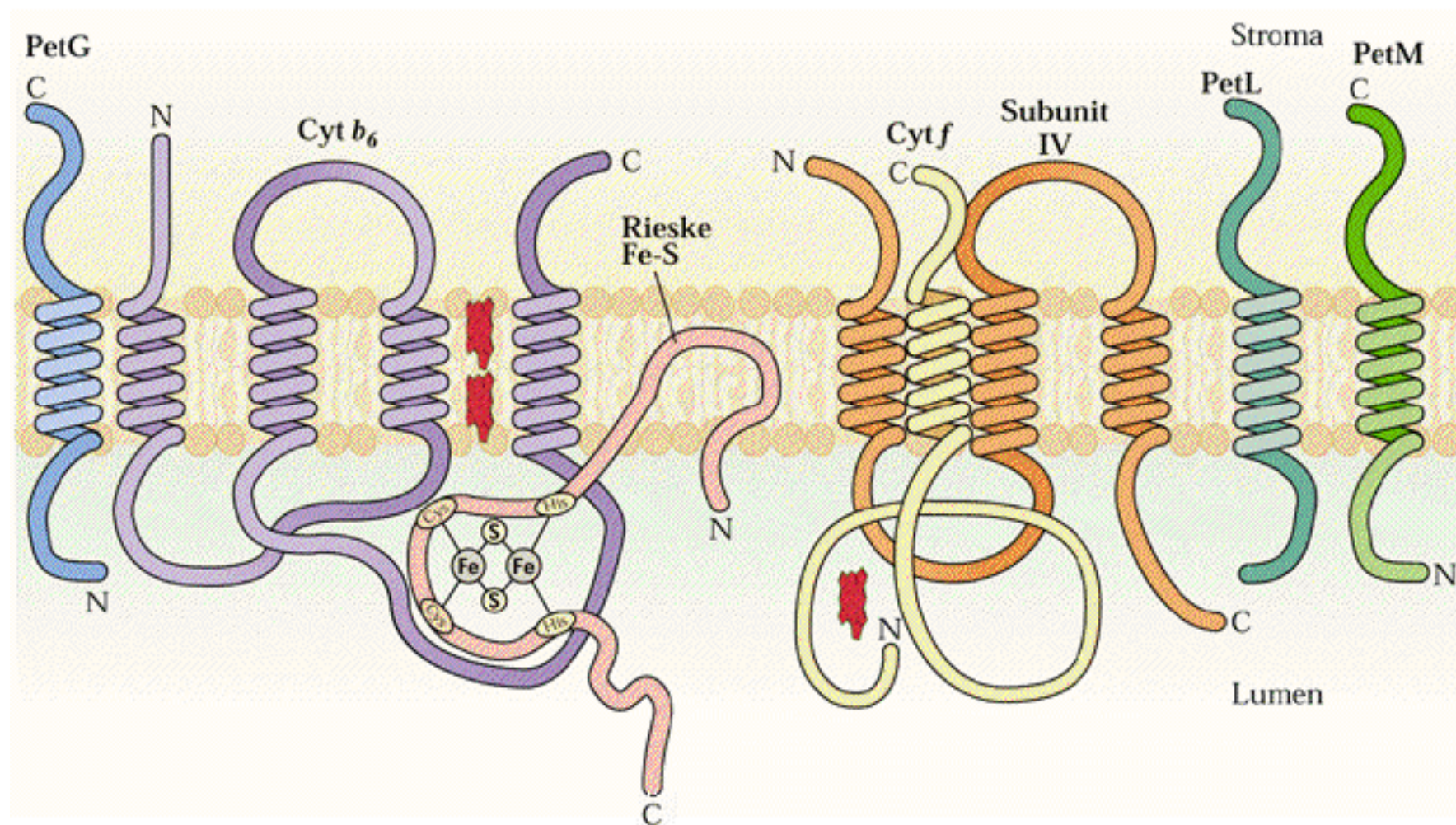
citocromo di tipo c (Cyt f , un gruppo eme)

proteina di Rieske

Tabella 12.7 Le subunità polipeptidiche del complesso citocromo b_6f

<i>Proteina</i>	<i>Gene</i>	<i>Ubicazione del gene^a</i>	<i>Massa molecolare</i>	<i>Funzione</i>
Cyt f	<i>petA</i>	C	32	Apoproteina cyt f
Cyt b_6	<i>petB</i>	C	24	Apoproteina cyt b_6
RFeS	<i>petC</i>	N	19	Apoproteina Rieske Fe-S
Subunità IV	<i>petD</i>	C	17	Legame del chinone al Q _p
PetG, PetM	<i>petG, petM</i>	N	4,0	Sconosciuta
PetL	<i>petL</i>	C	3,4	Sconosciuta







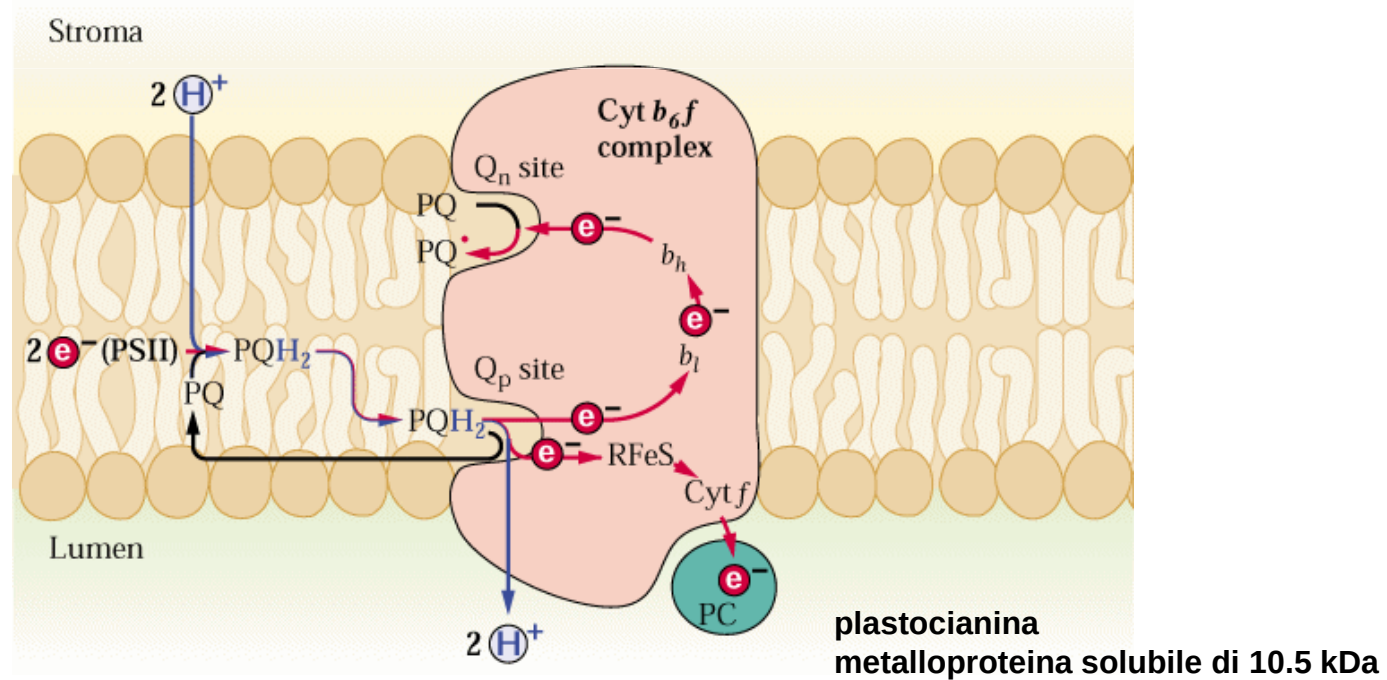
CICLO Q

ossidazione plastochinone

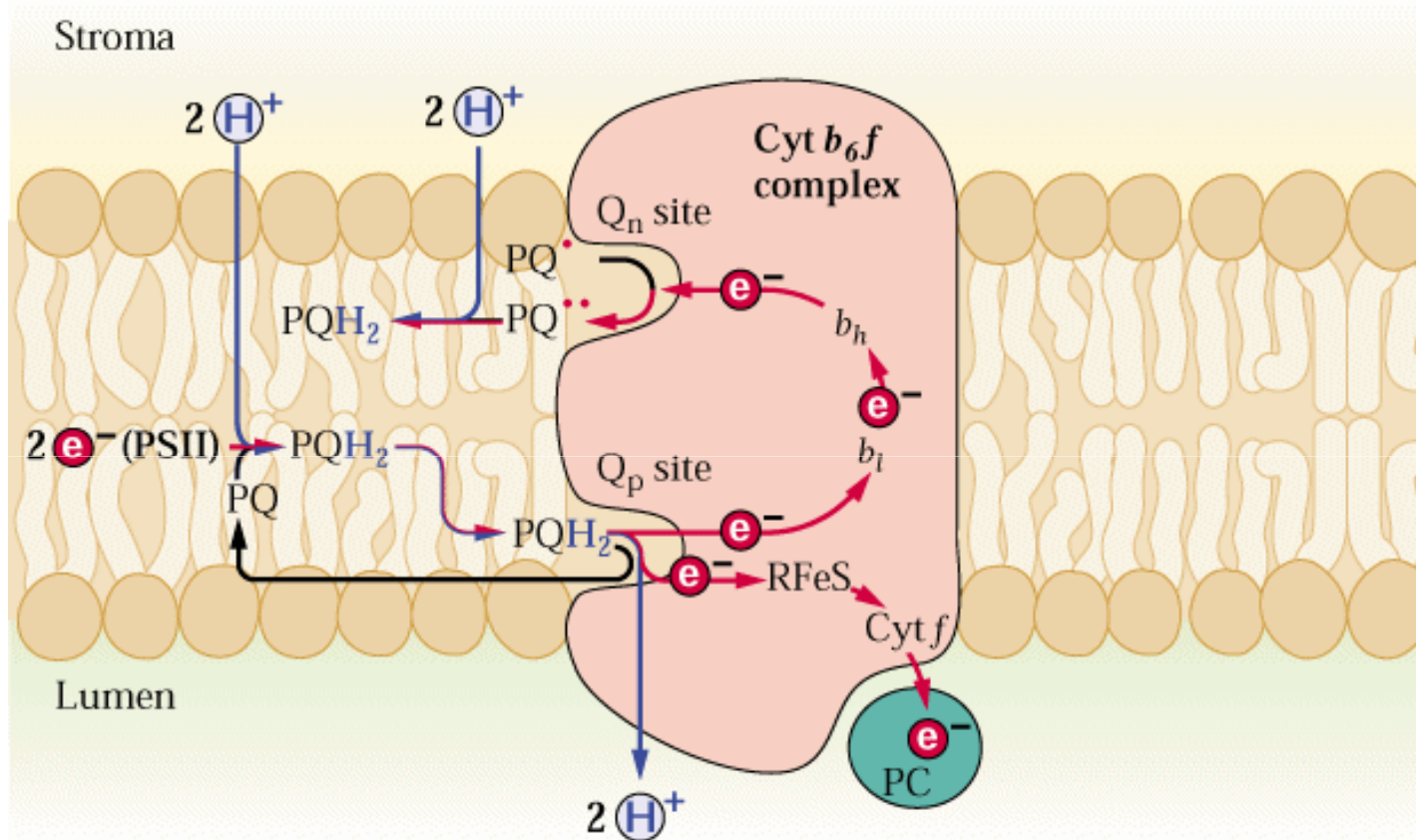
un elettrone va
verso il PS-I

un elettrone innesca
un processo ciclico

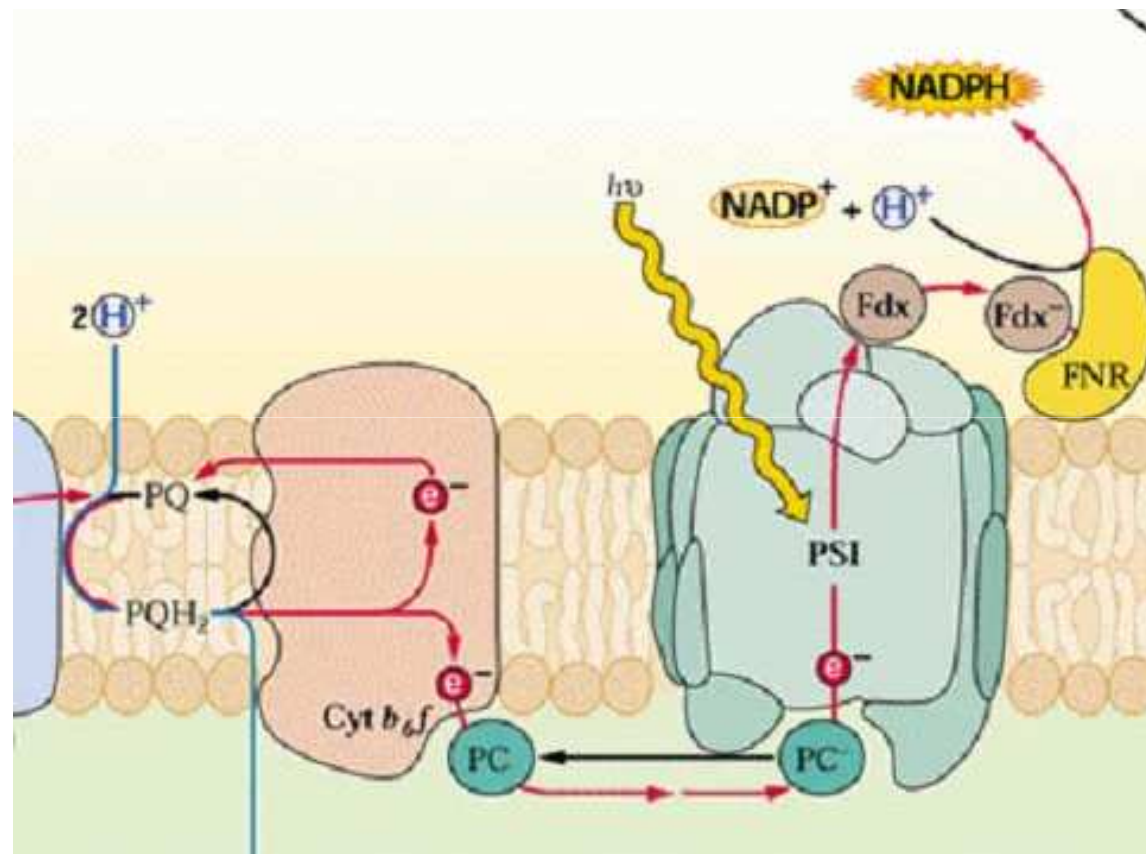
(A) First turnover



(B) Second turnover

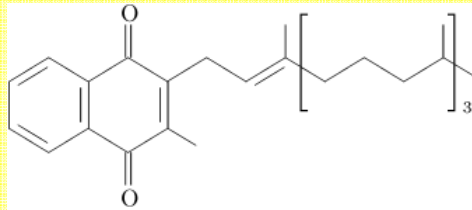


per la formazione di PQH_2 vengono utilizzati due protoni dello stroma



PsaA $A_0 = \text{Chl A}$

$A_1 = \text{fillochinone}$



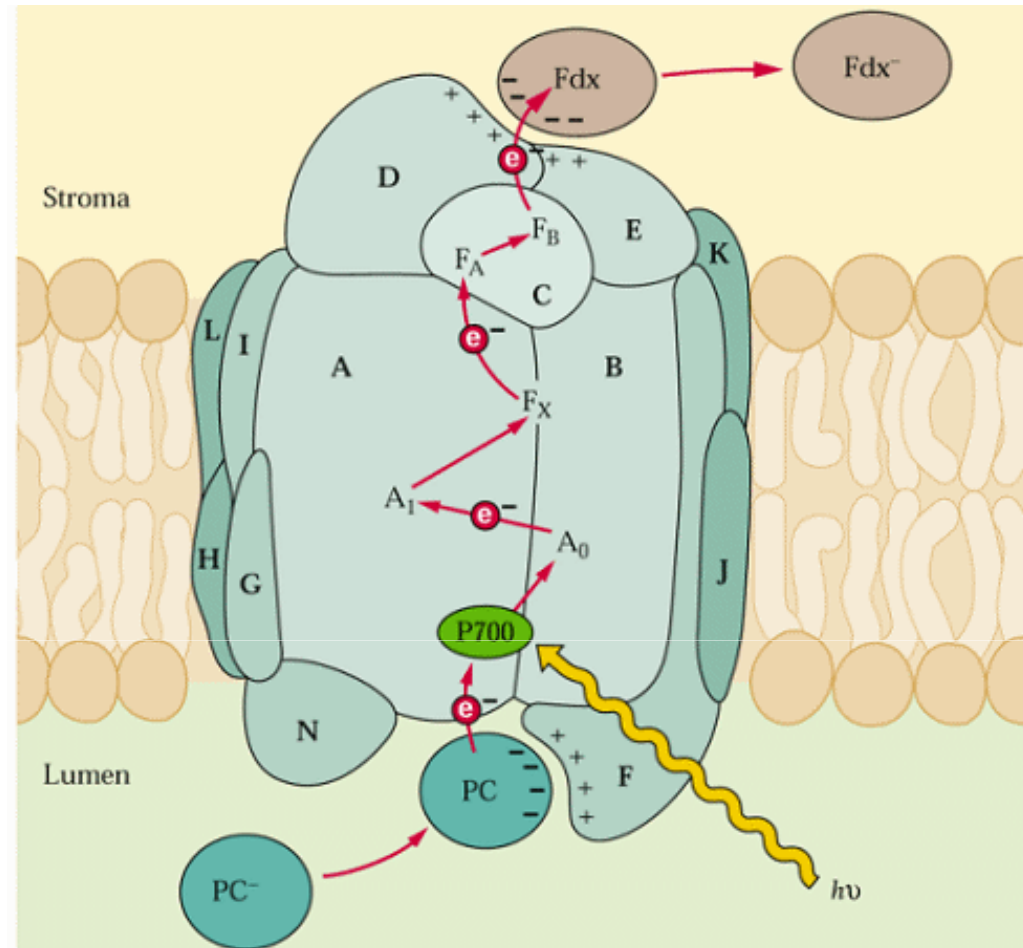
PsaB

$F_X (\text{Fe-S})$

$F_A (\text{Fe-S})$

PsaC

$F_B (\text{Fe-S})$



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)

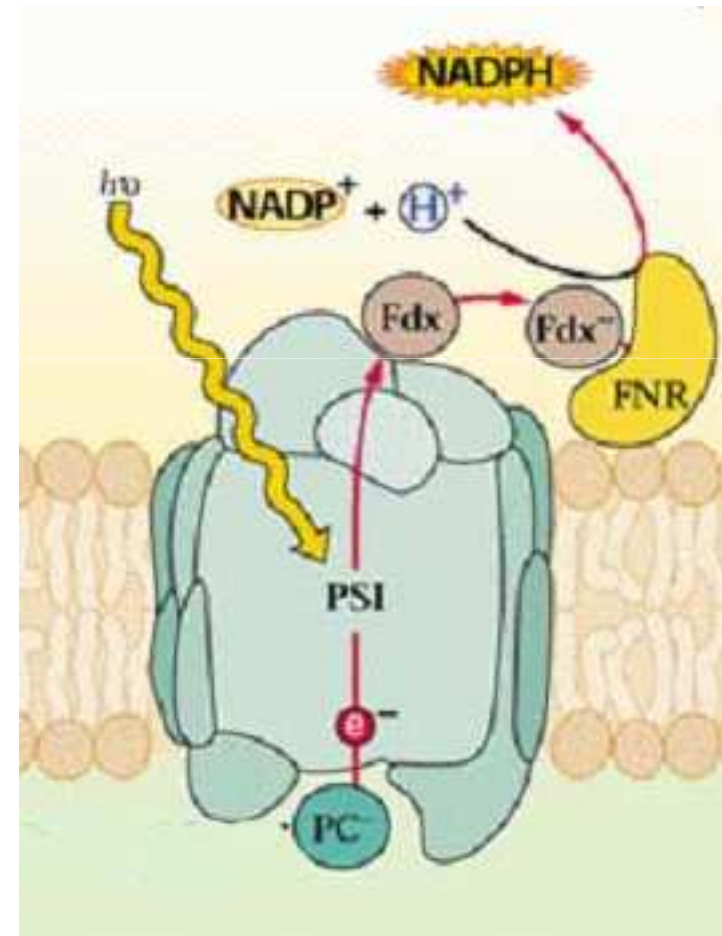
enzima contenente FAD

la riduzione avviene in due tappe:

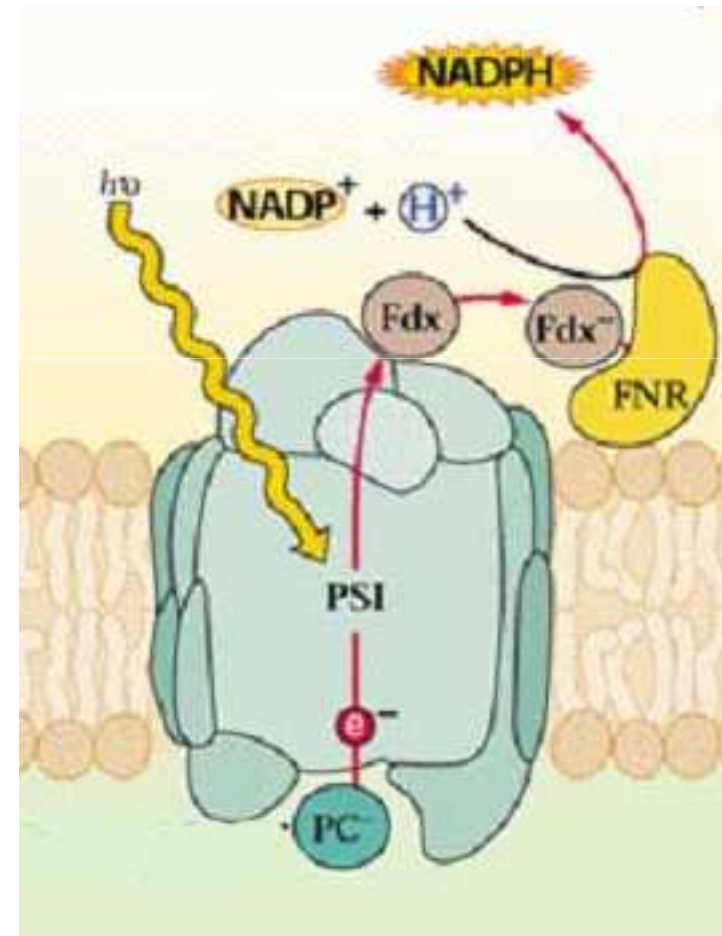
I $e^- \rightarrow$ FNR flavina semichinone

II $e^- \rightarrow$ FNR FADH_2

FNR trasferisce i due elettroni al NADP^+



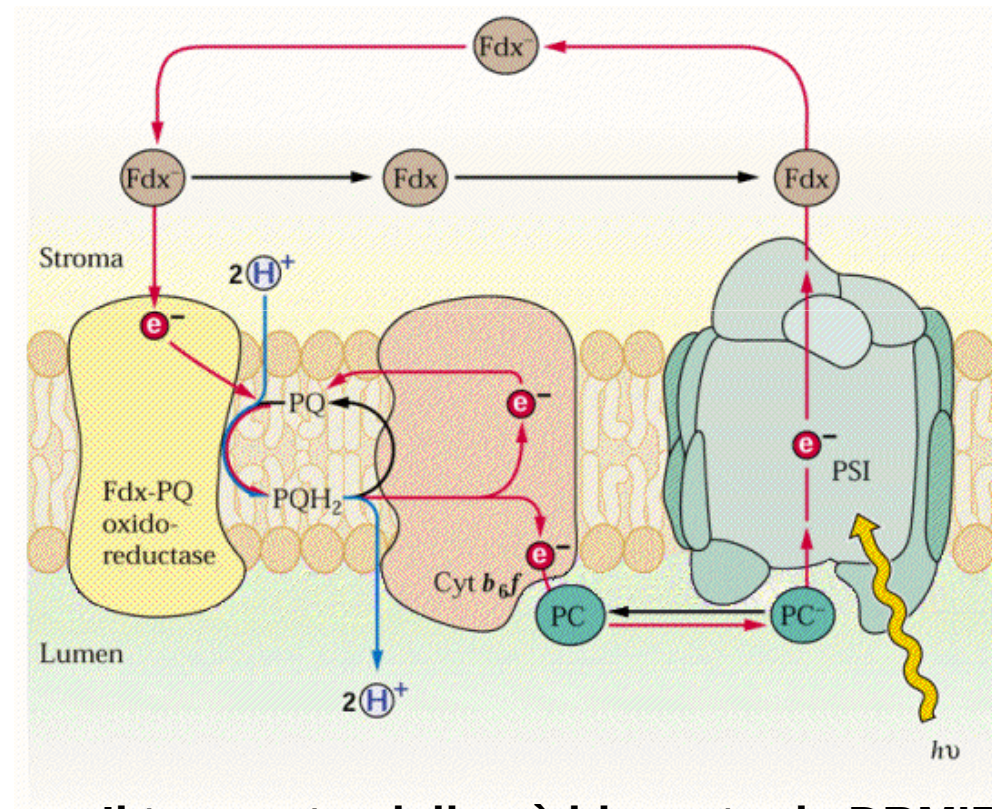
**durante la riduzione del NADP^+ a
 NADPH un protone viene prelevato
dallo stroma**



esiste anche una catena di trasporto ciclico di elettroni

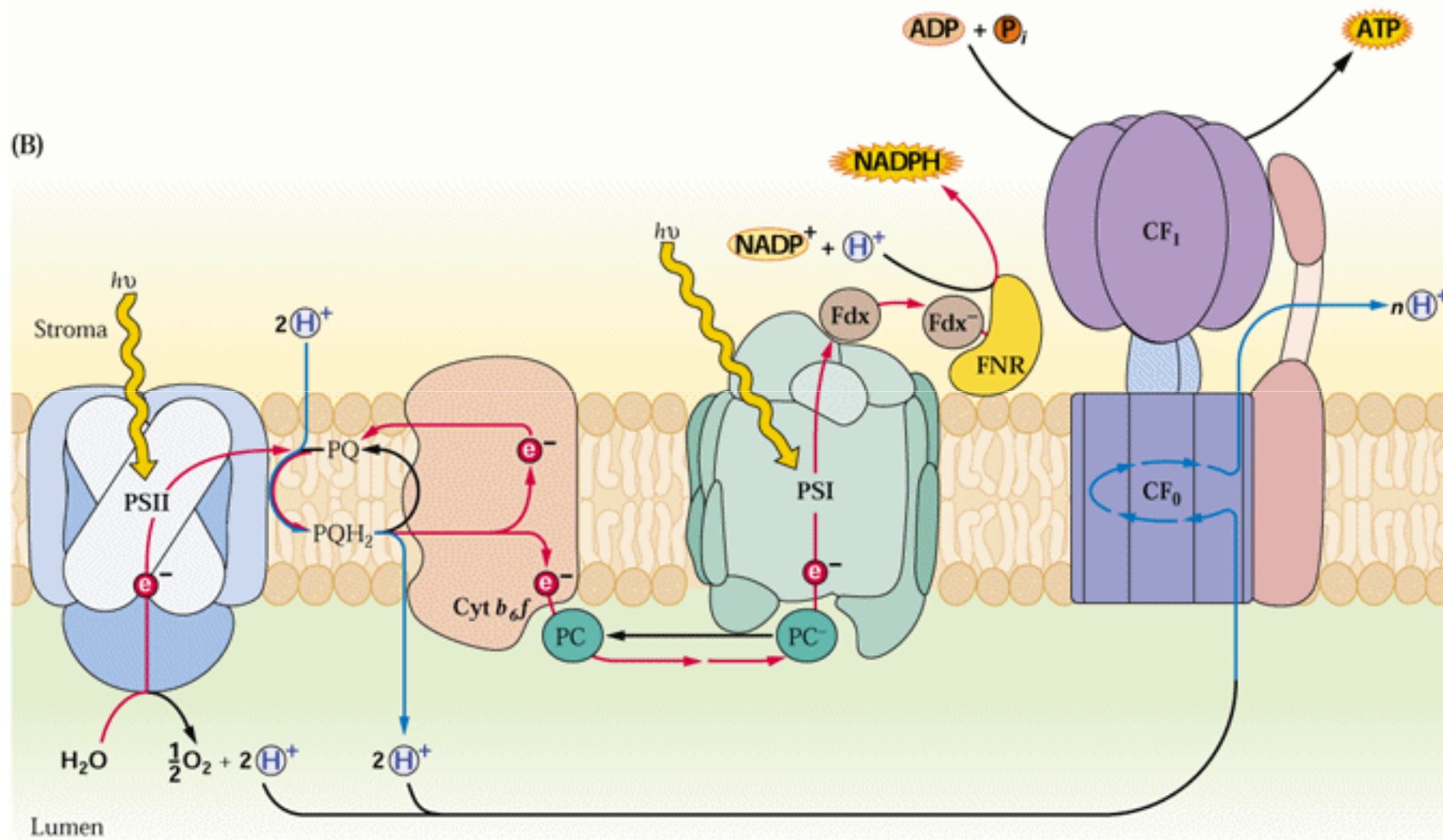
PSI riduce la Fdx
Fdx_{red} riduce il PQ
PQH₂ riduce il cit *b₆f*

SI ATP
NO NADPH



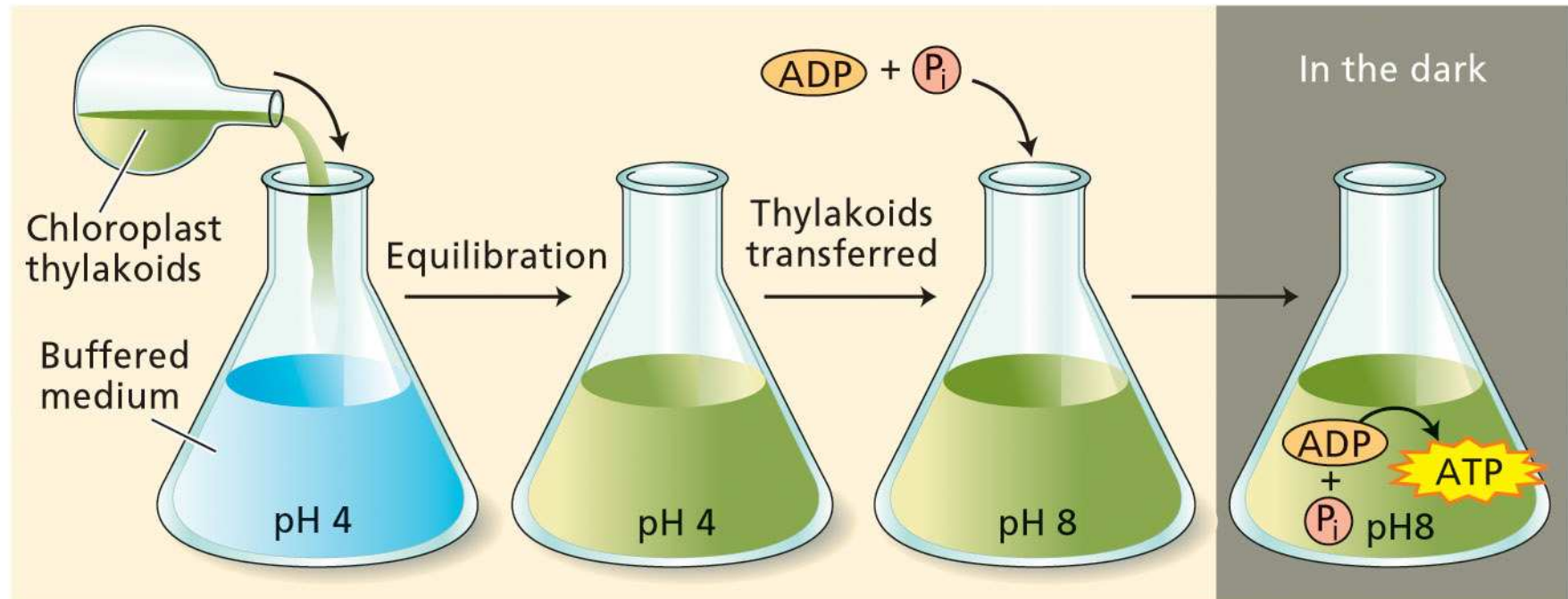
Il trasporto ciclico è bloccato da DBMIB (inibitore del citocromo *b₆f*) ma non da DCMU (inibitore del PSII)

(B)



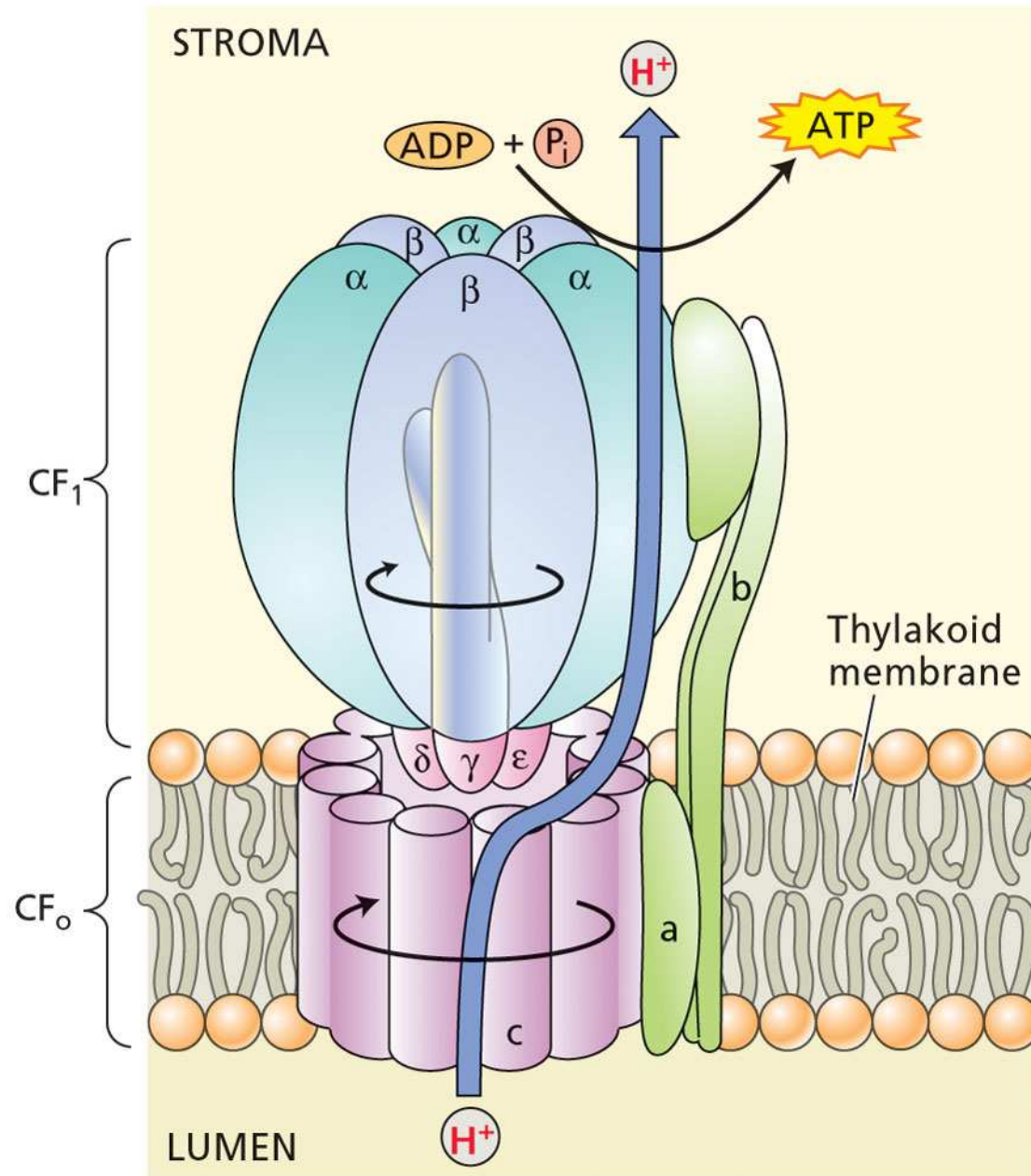
$$\Delta p = \Delta E - \frac{2.3RT}{F} \Delta pH$$

$$\Delta p = \Delta E - 59 \Delta pH$$



CF₁
 $\alpha_3, \beta_3, \gamma, \delta, \epsilon$

CF₀
 a, b, b', c_{12}

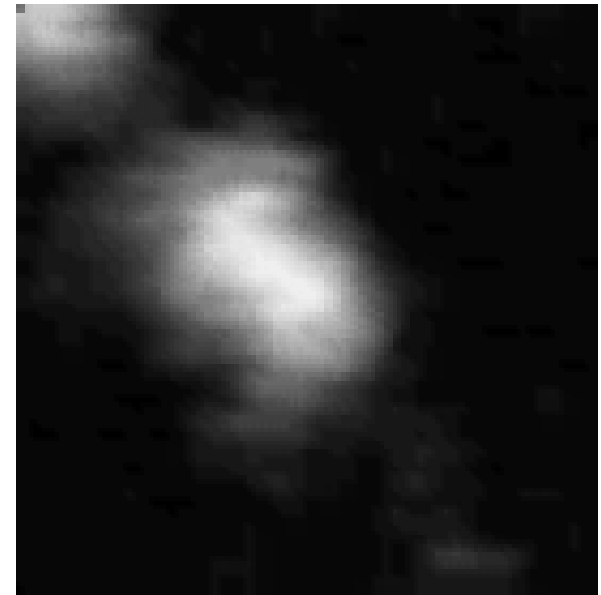


l' H^+ -ATPasi funziona come un motore rotante

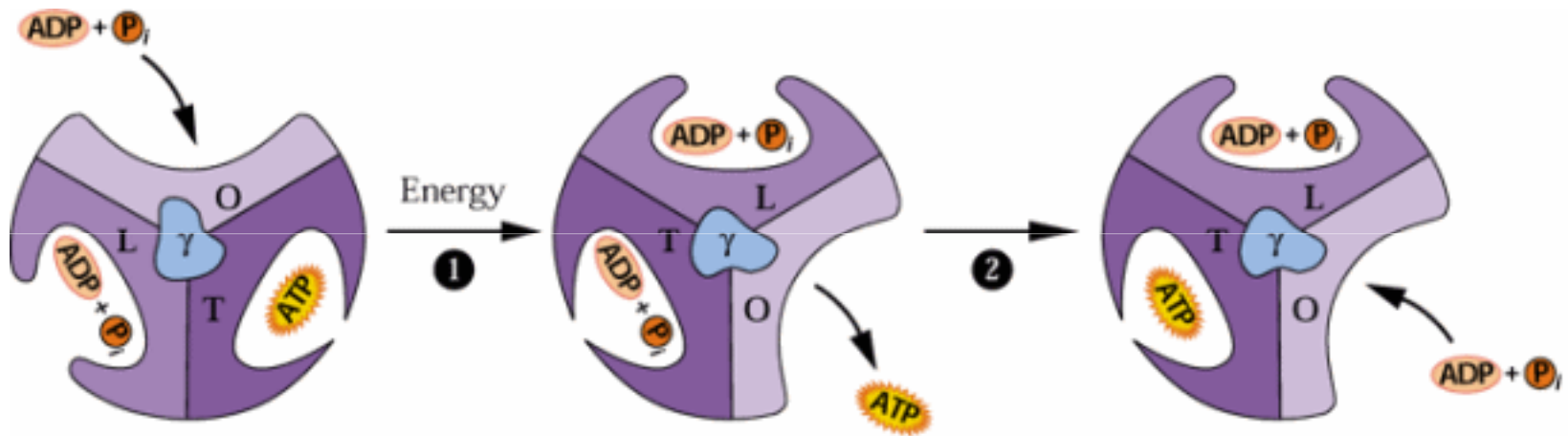


idrolisi di ATP

immagine reale



Meccanismo di scambio di legame



Sito O: conformazione aperta
Sito L: legame ADP e P_i (lasco)
Sito T: legame forte nucleotidi

