

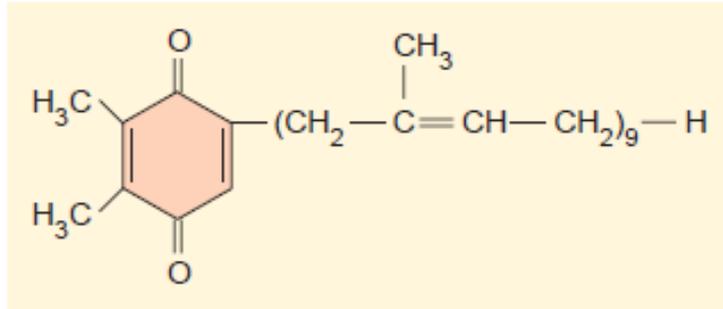
Chinoni

Molecole organiche, con anello a sei atomi di carbonio, che possono subire facilmente reazioni di ossidoriduzione.

Nella forma ridotta l'anello presenta due ossidrili **OH** opposti.

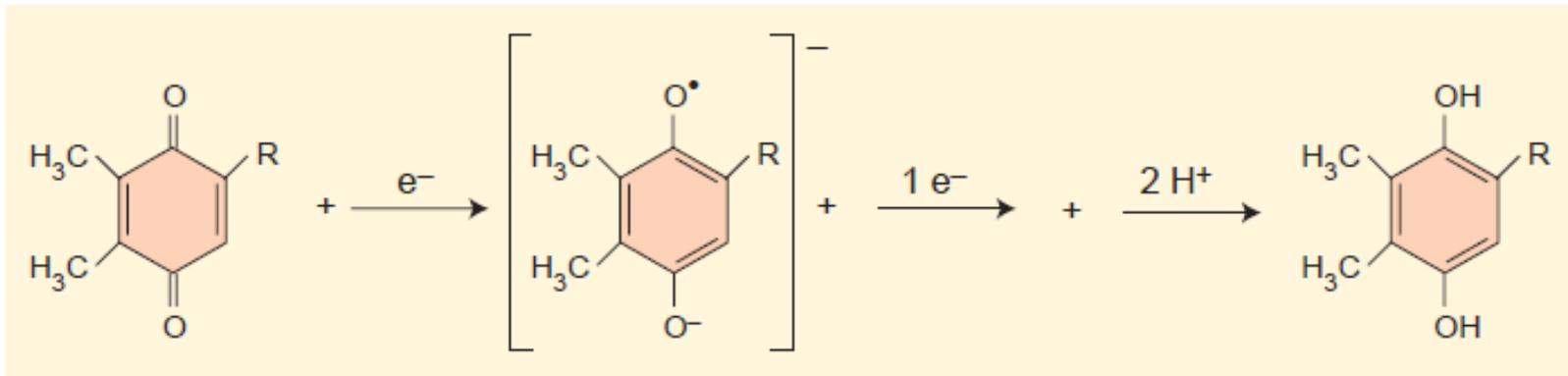
Nella forma ossidata l'anello presenta due gruppi chetonici **C=O**.

I gruppi **R_n** sono sostituenti organici di vario tipo.



Plastochinone

Molecola idrofobica che si può muovere nel doppio strato lipidico dei tilacoidi



Chinone
(Q)

Plastosemichinone
(Q^{•-})

Plastoidrochinone
(QH₂)

(=Q_B)

(=Plastochinolo, Q_BH₂)

È un trasportatore di elettroni e protoni

Fotosistema II → plastoquinone → citocromo b_6f

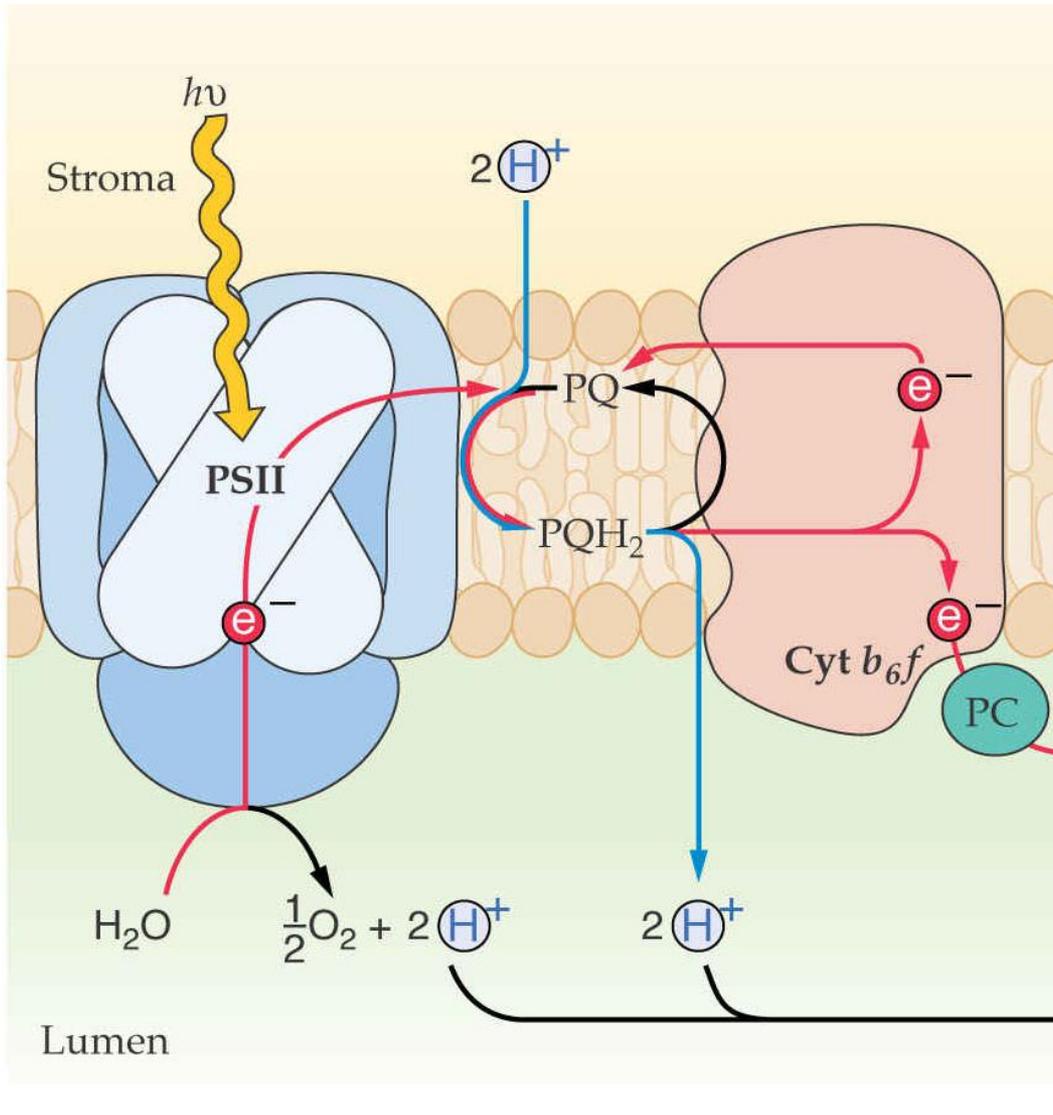
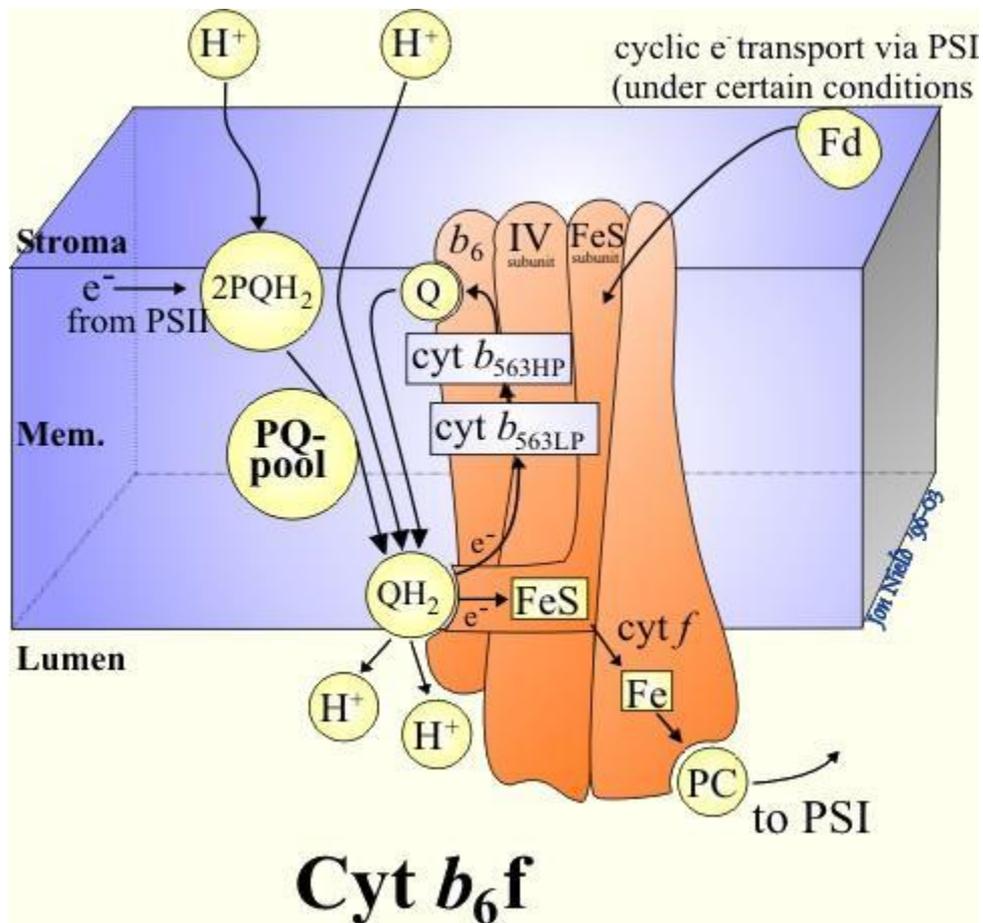


Tabella 12.7 Le subunità polipeptidiche del complesso citocromo b_6f

<i>Proteina</i>	<i>Gene</i>	<i>Ubicazione del gene^a</i>	<i>Massa molecolare</i>	<i>Funzione</i>
Cyt <i>f</i>	<i>petA</i>	C	32	Apoproteina cyt <i>f</i>
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

^a C, cloroplasto; N, nucleo.



Nella membrana tilacoidale come dimero

Ogni dimero
4 subunità
proteiche
principali

Contiene tre carriers di elettroni:

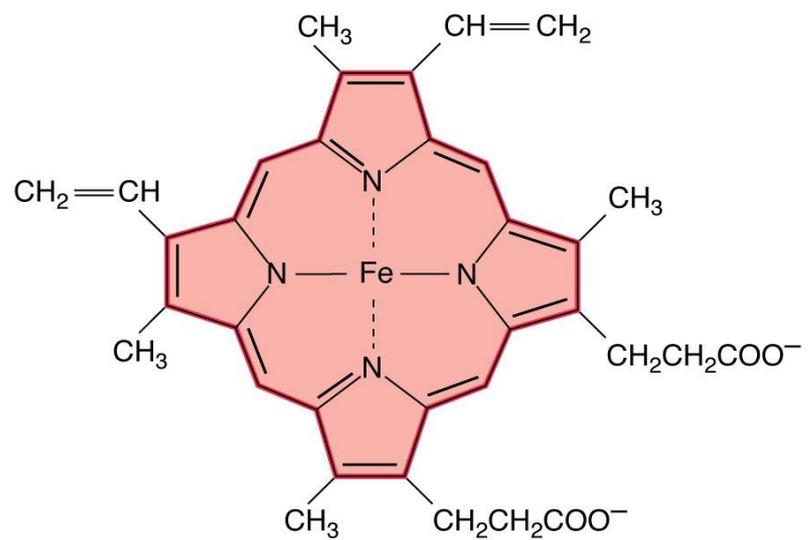
Citocromo di tipo b ($cyt\ b_6$, due gruppi eme)

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

Fe-S proteina di Rieske (gruppo FeS)

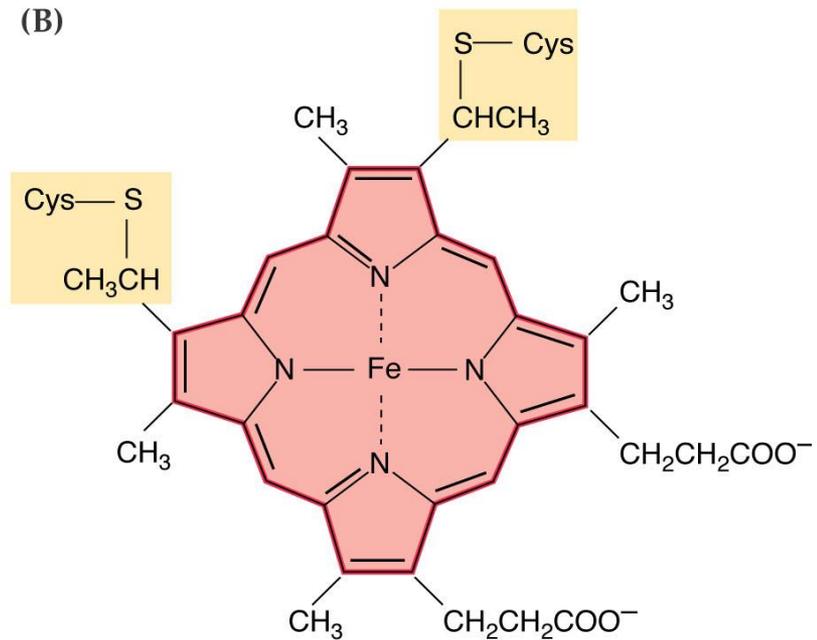
Centri redox ad alto potenziale

(A)



Iron protoporphyrin IX
(in *b*-type cytochromes)

(B)



Heme C
(in cytochrome *c*)

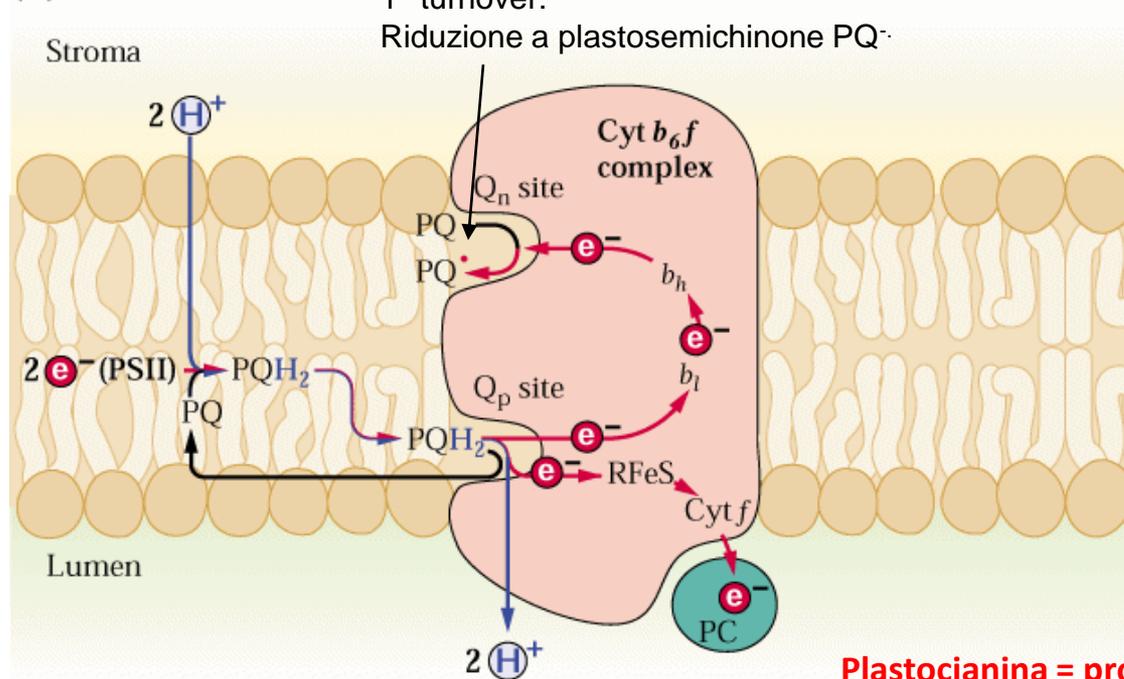
CICLO DEI CHINONI

ossidazione plastoquinone

un elettrone va verso il PSI

un elettrone innesca un processo ciclico

(A) First turnover



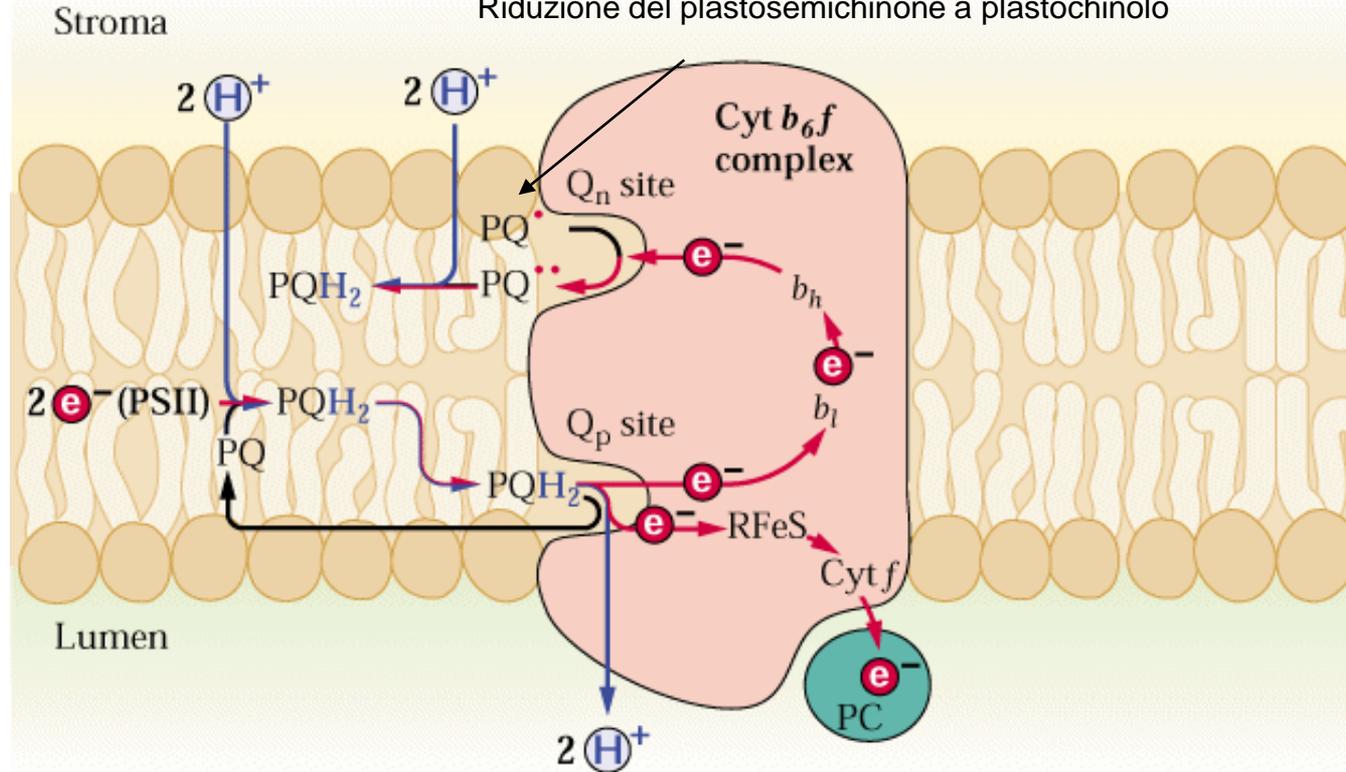
Plastocianina = proteina solubile contenente rame

Per la formazione di PQH_2 vengono prelevati due protoni dello stroma

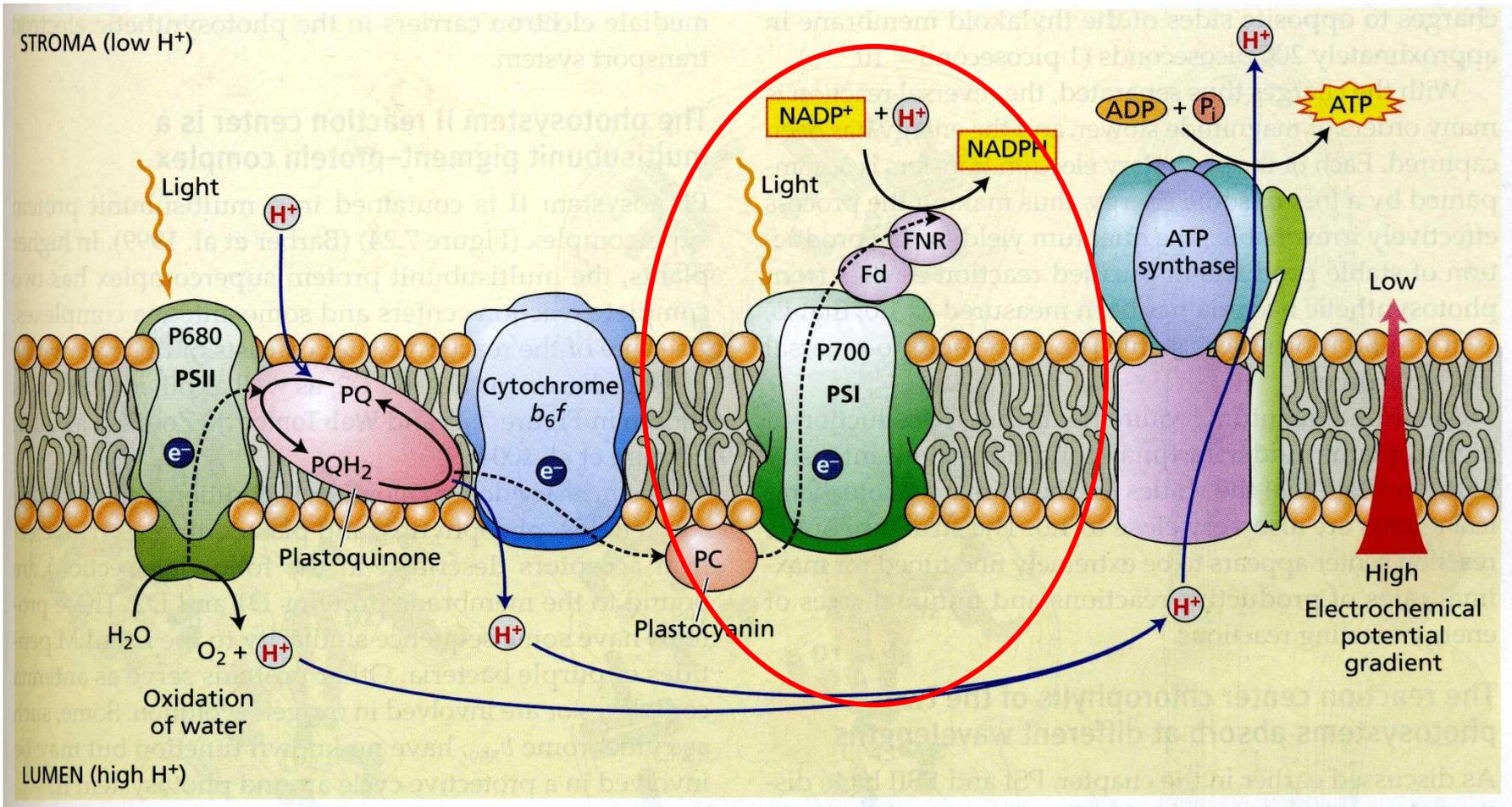
(B) Second turnover

2° turnover:

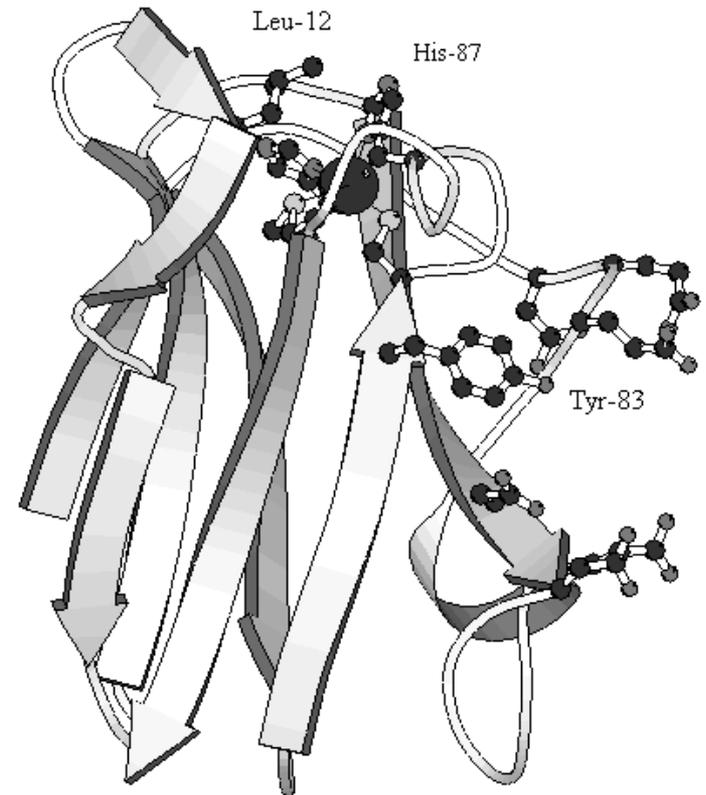
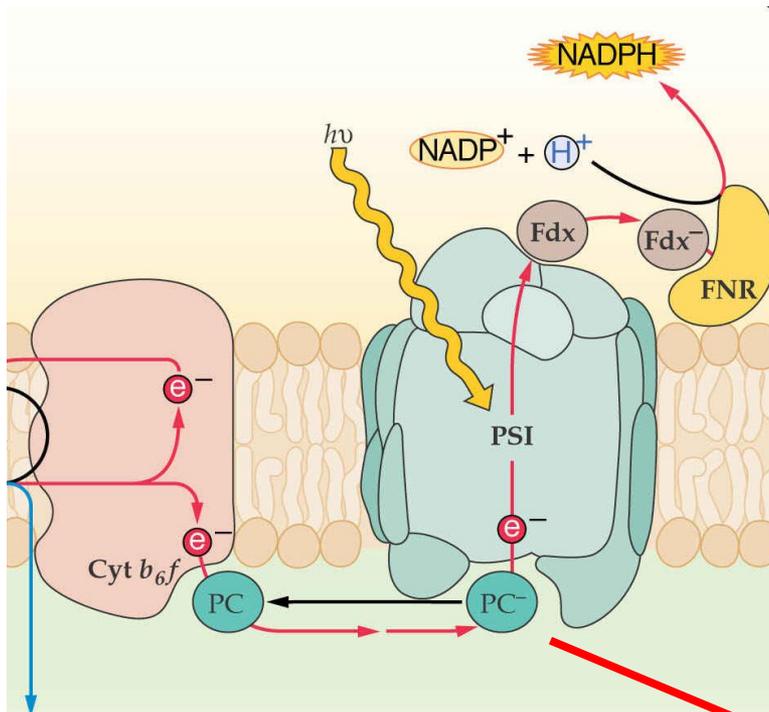
Riduzione del plastosemichinone a plastochinolo



Risultato finale: 4 protoni traslocati/2 elettroni trasferiti



Citocromo *b6f* → Plastocianina → Fotosistema I



Plastocianina: piccola proteina (10.5 kDa) contenente Cu, solubile in acqua, localizzata nel lume tilacoidale. Monomerica.

Fotosistema I: 15 subunità proteiche e pigmenti associati

Negli eucarioti è presente in forma monomerica, nei cianobatteri è trimerico

TABLE 12.4 Protein subunits of the plant PSI core complex.

Protein	Gene	Location of gene	Mol. mass (kDa)	Function
Hydrophobic subunits				
PsaA	<i>psaA</i>	Chloroplast	83	Reaction center protein
PsaB	<i>psaB</i>	Chloroplast	82	Reaction center protein
PsaF	<i>psaF</i>	Nucleus	17	PC docking
PsaG	<i>psaG</i>	Nucleus	11	LHCI binding
PsaH	<i>psaH</i>	Nucleus	10	LHCII-P docking
PsaI	<i>psaI</i>	Chloroplast	4	Unknown
PsaJ	<i>psaJ</i>	Chloroplast	5	Interaction with PsaF
PsaK	<i>psaK</i>	Nucleus	9	LHCI binding
PsaL	<i>psaL</i>	Nucleus	18	LHCII-P docking
PsaO	<i>psaO</i>	Nucleus	10	LHCII-P docking
PsaP	<i>psaP</i>	Nucleus	14	LHCII-P docking
Hydrophilic subunits				
Stromal orientation				
PsaC	<i>psaC</i>	Chloroplast	9	Fe-S apoprotein
PsaD	<i>psaD</i>	Nucleus	18	Ferredoxin docking
PsaE	<i>psaE</i>	Nucleus	10	Ferredoxin docking
Luminal orientation				
PsaN	<i>psaN</i>	Nucleus	10	PC docking

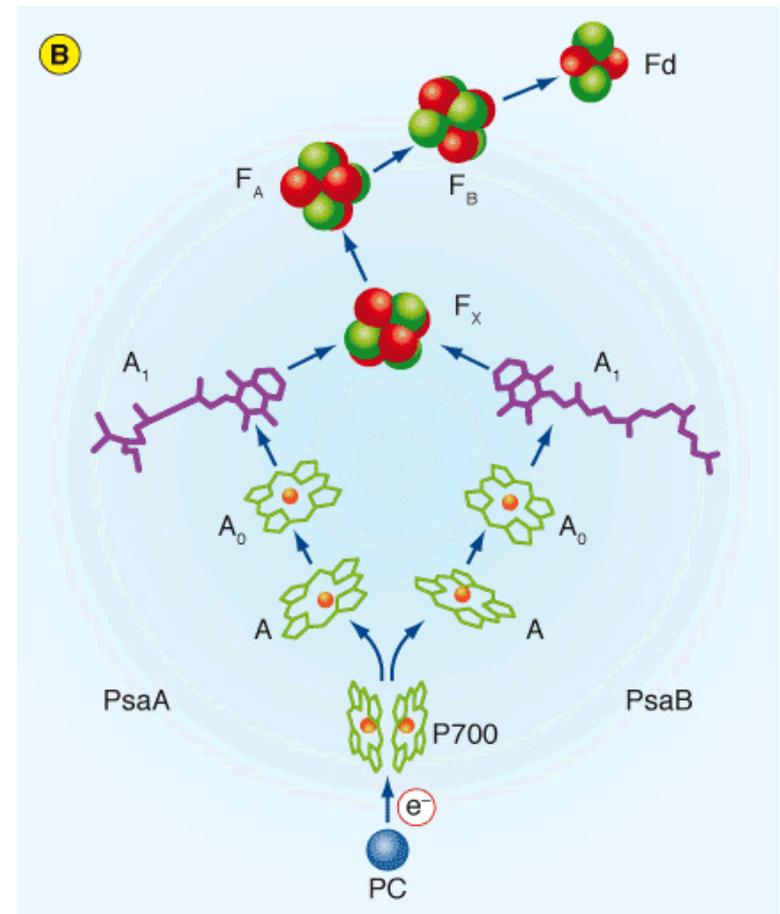
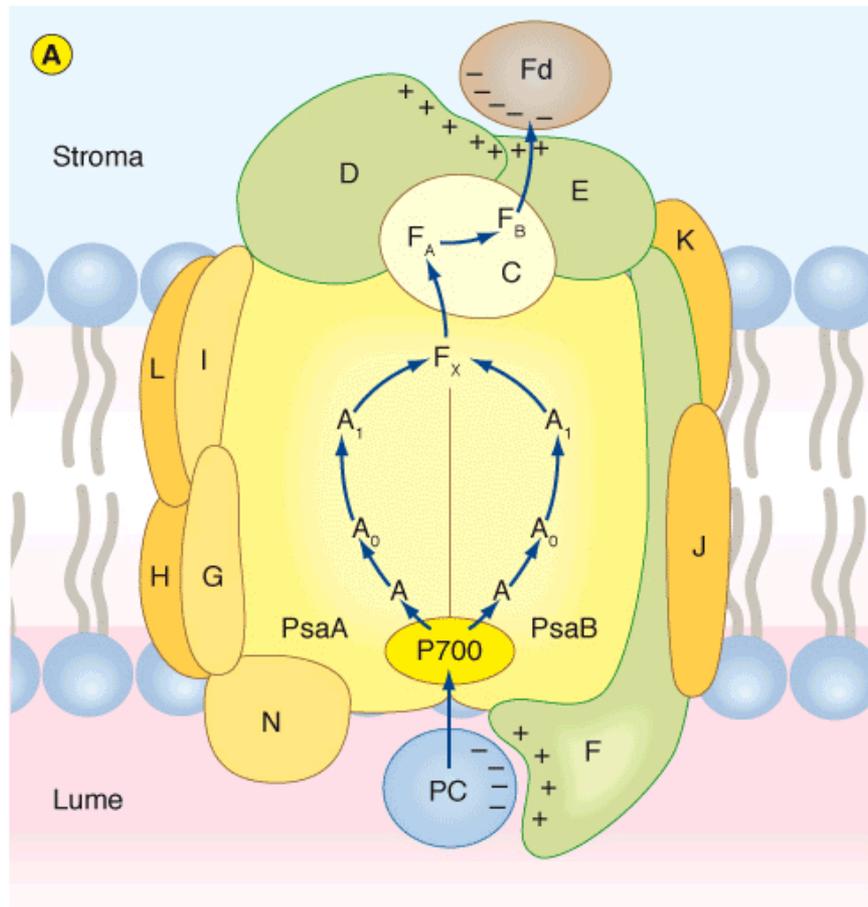
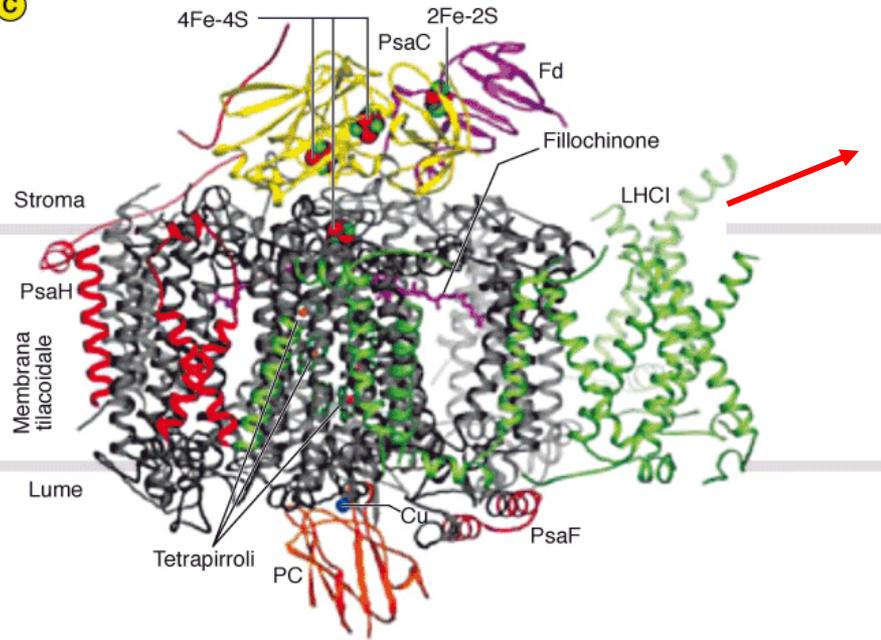


Figura 4.19A-B ● (A) Modello strutturale del core del PSI. Sono rappresentate le due principali proteine (PsaA e PsaB), che legano i cofattori coinvolti nel flusso di elettroni del centro di reazione, e una serie di polipeptidi minori. Tra questi ultimi il polipeptide C, coinvolto nel trasferimento di elettroni alla ferredossina, il polipeptide F e i polipeptidi D ed E che aggan- ciano al complesso, rispettivamente, la plastocianina (PC) e la ferredossina (Fd). Nella figura è schematizzato il trasferimen- to di elettroni, persi (uno alla volta) dal P700 nelle reazioni fotochimiche, a due successive molecole di clorofilla a (A e A_0) e da qui al fillochinone (A_1), attraverso entrambe le serie di trasportatori legati all'eterodimero. Gli elettroni passano poi ad un centro [4Fe-4S] (F_x) e, attraverso altri due centri [4Fe-4S] (F_A, F_B), legati al polipeptide C, arrivano alla ferredossina. Gli elet- troni persi vengono rimpiazzati sul P700⁺ da quelli forniti (uno alla volta) della plastocianina. (B) Rappresentazione sche- matica dei pigmenti e degli altri cofattori che partecipano al flusso di elettroni dalla plastocianina (PC) alla ferredossina (Fd) attraverso il core del PSI (A/A_0 = molecole di clorofilla a, A_1 = fillochinone). Le sfere rosse e verdi rappresentano i centri [4Fe-4S] dei trasportatori F_x, F_A e F_B e il centro [2Fe-2S] della ferredossina, la sfera blu il Cu della plastocianina.

C

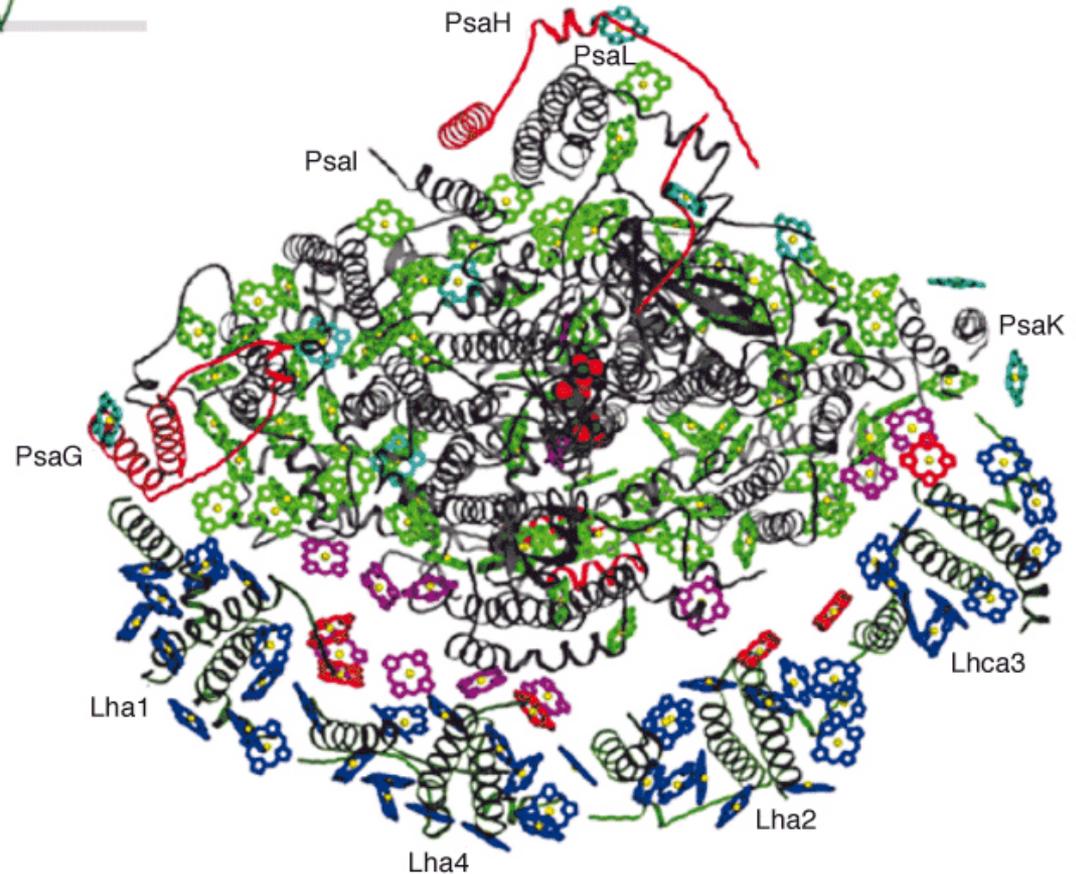


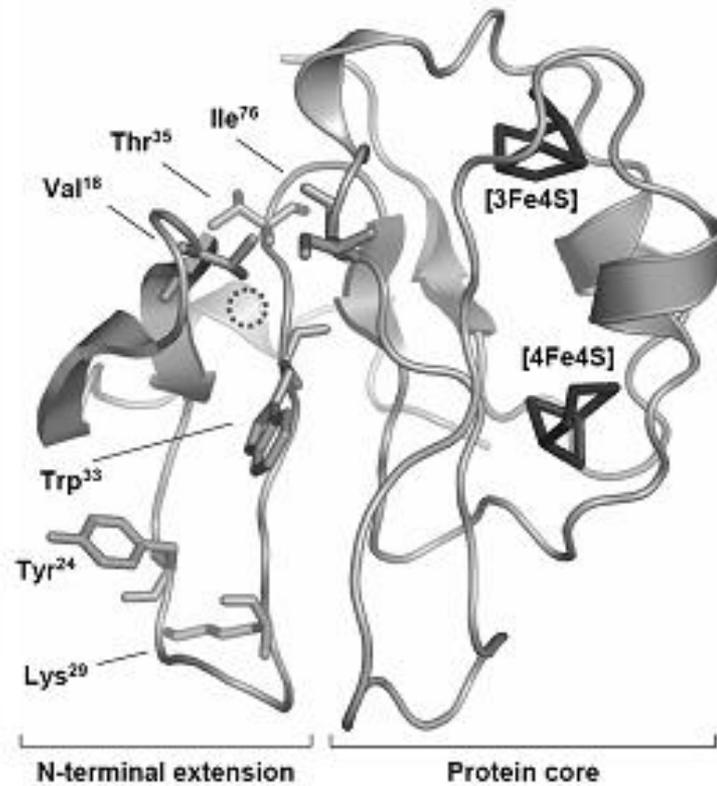
LHCI, antenna periferica di PSI

Presente nelle alghe verdi (9 monomeri) e nelle piante superiori (4 monomeri)

Monomeri LHCI simili a quelli di LHCI

Assemblati in due eterodimeri (Lhca1-Lhca4 e Lhca2-Lhca3) a formare una mezzaluna su un lato di PSI





Ferredossina: piccola proteina (11 kDa) che contiene centri Fe-S.

Solubile in acqua, localizzata nello stroma.

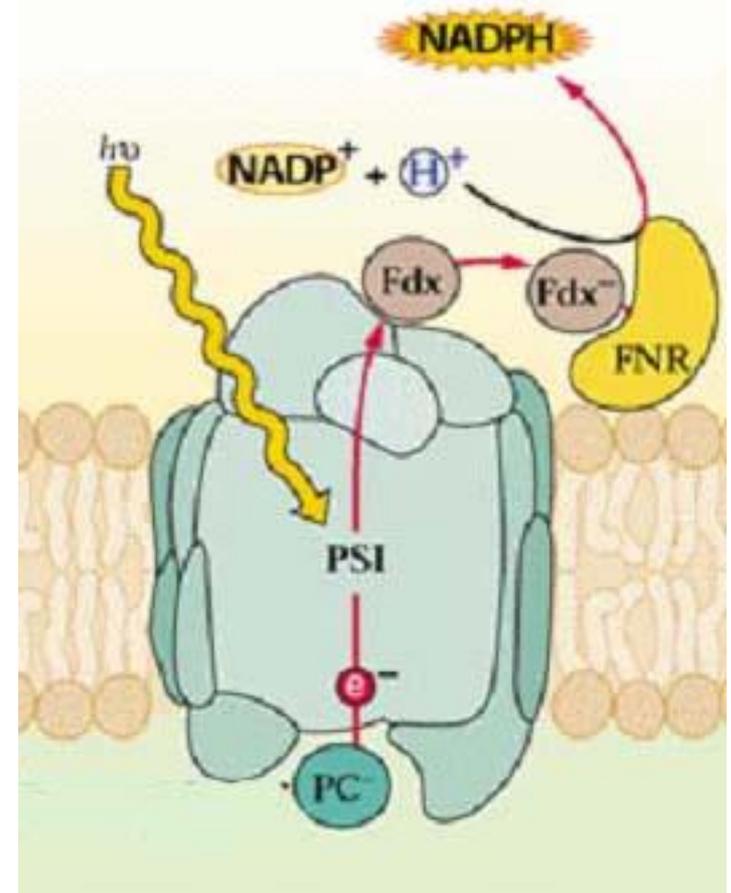
Monomeric.

La ferredossina non trasferisce gli elettroni direttamente al NADP^+

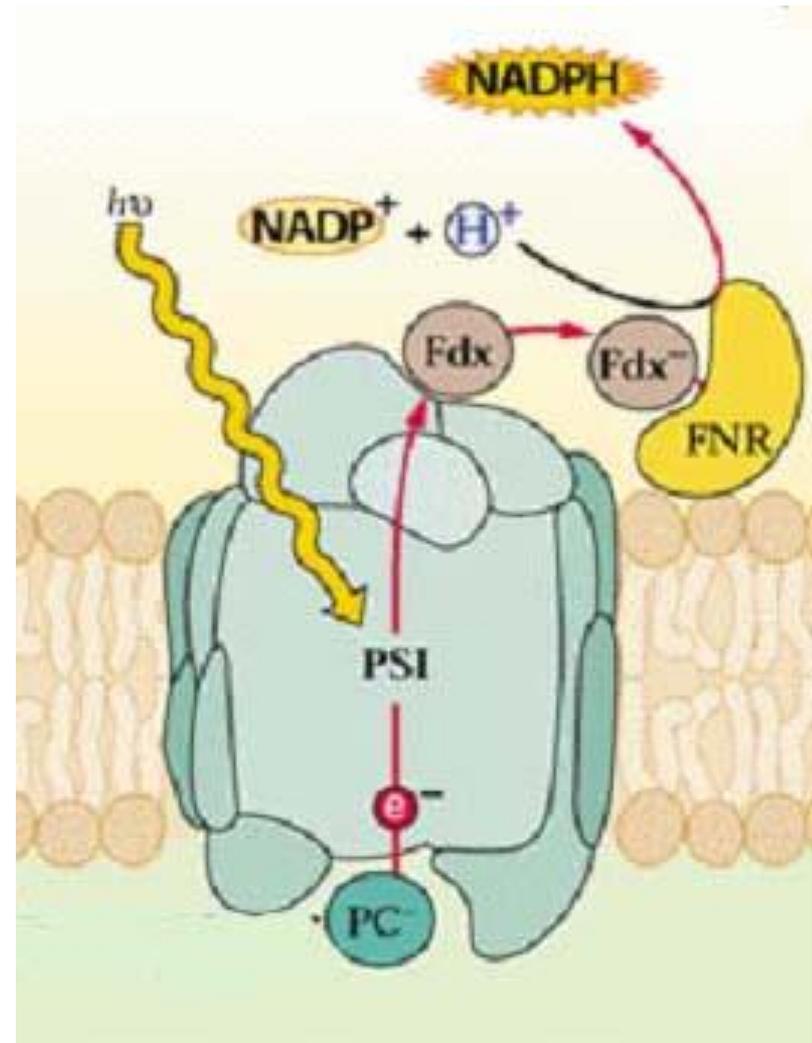
ma alla

Ferredossina- NADP^+ reduttasi (FNR)

Processo a 2 tappe: FNR deve ricevere (uno alla volta) 2 elettroni trasportati dalla Fdx e a questo punto riduce NADP^+ a NADPH

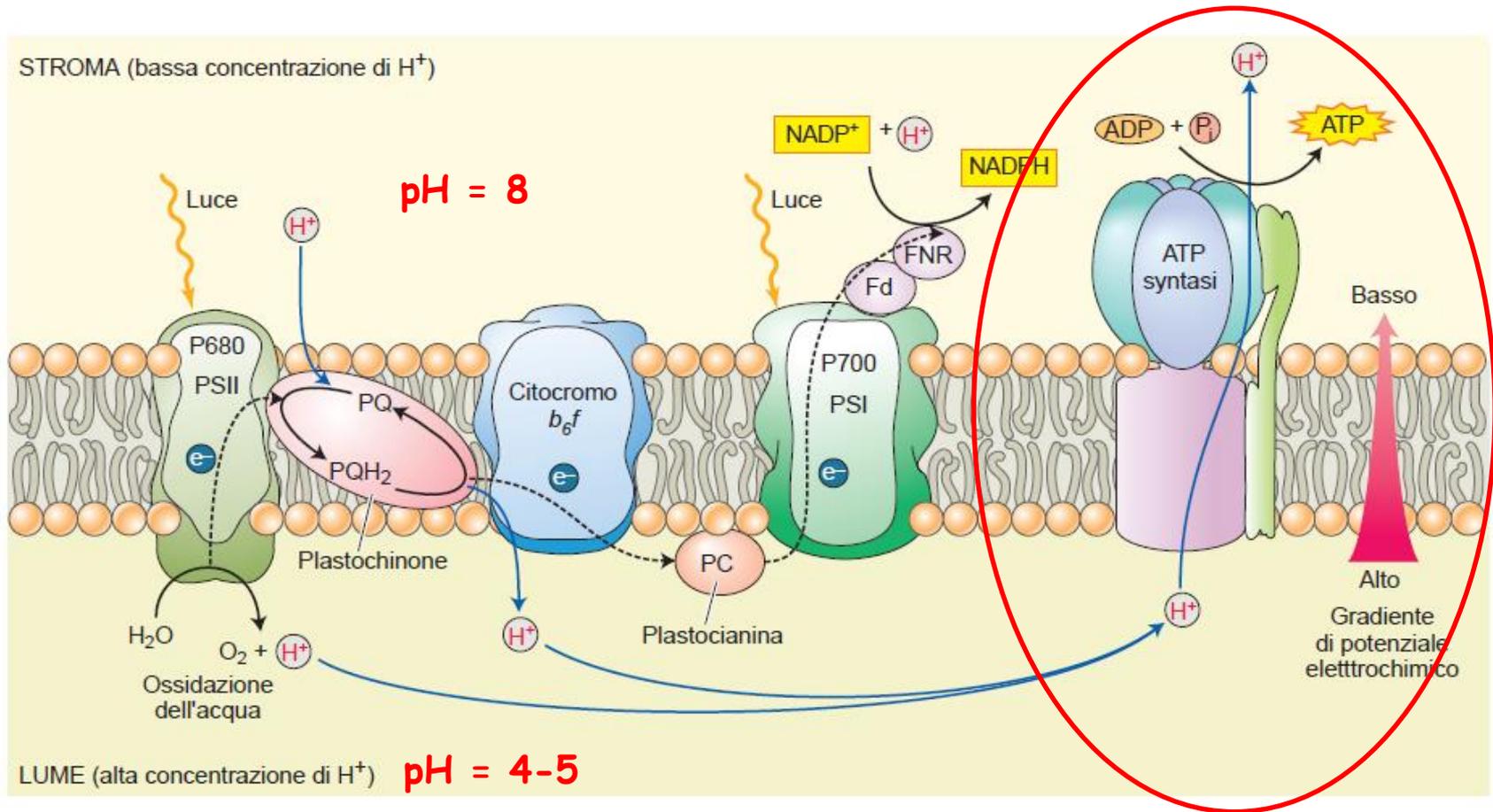


Durante la riduzione del NADP^+ a NADPH un protone viene prelevato dallo stroma



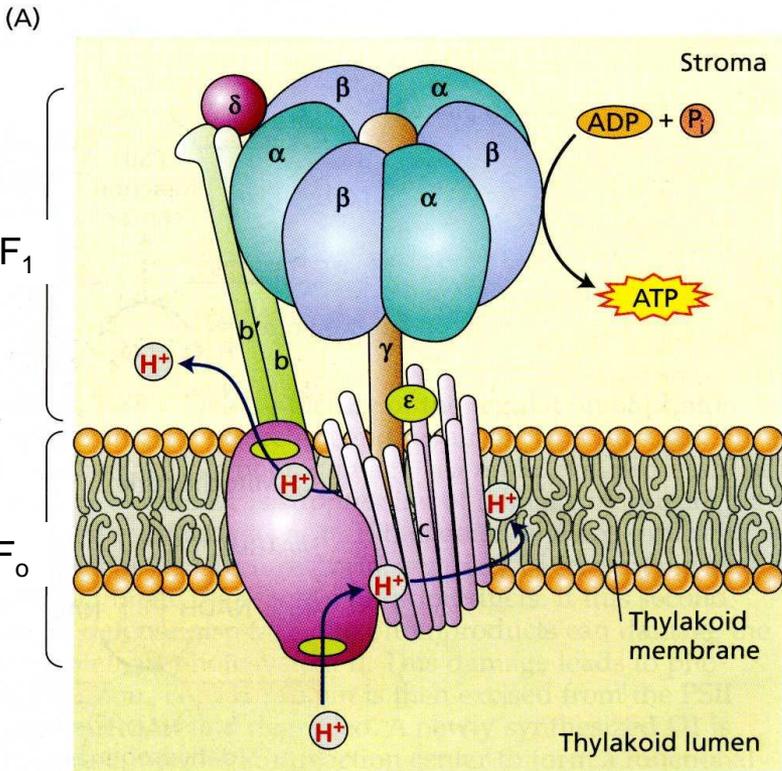
La **ferredossina** oltre a ridurre il NADP^+ fornisce elettroni per la riduzione del nitrito nel cloroplasto e per la regolazione di alcuni enzimi del ciclo di Calvin

Sintesi di ATP: FOTOFOSFORILAZIONE



Per **4 elettroni** che arrivano dal PSII (2 PQH₂) e passano alla ferredossina, vengono sintetizzati **2 NADPH**

Inoltre, vengono immessi nel lume 12 protoni (8 da riossidazione di due plastochinoli, 4 da fotoossidazione di due molecole di acqua)



ATP-sintasi del cloroplasto:

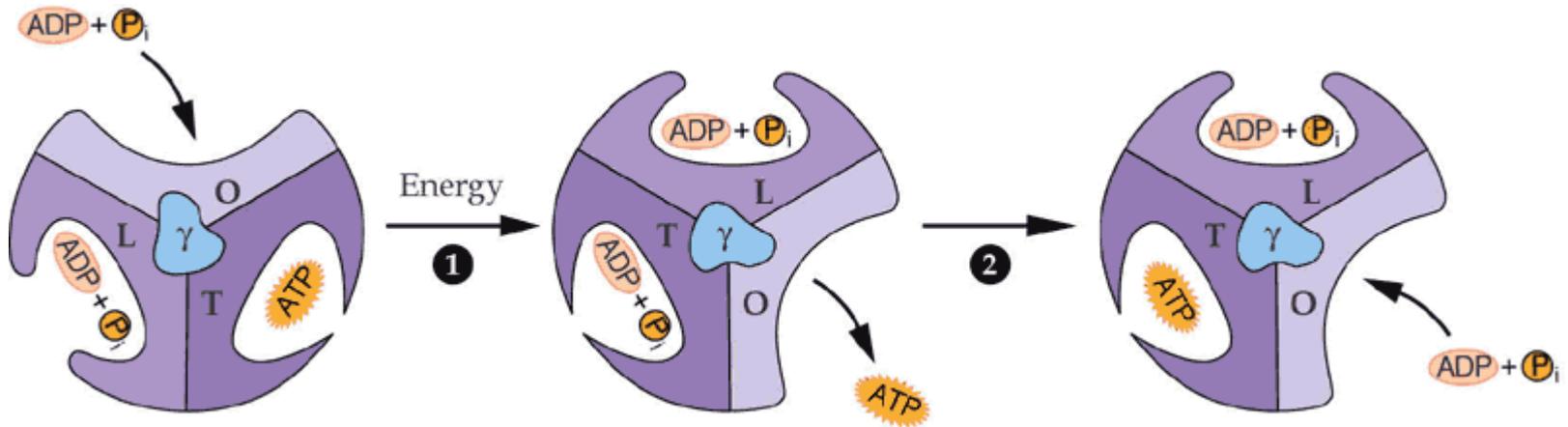
Canale protonico CF₀ costituito da 14 subunità c

Richiesta una rotazione completa (14 H⁺) per la sintesi di 3 ATP

Quindi:

Necessari 4.6 H⁺ per 1 ATP

Per **4 elettroni** che derivano da PSII, vengono accumulati 12 H⁺ nel lume, che permettono la sintesi di **2.6 ATP**



Dal **flusso lineare di elettroni**, ogni 4 elettroni trasferiti da H₂O verso NADP⁺ si ottengono 2 NADPH e 2.6 ATP Quindi **ATP/NADPH = 1.3**

La **fissazione di una molecola di CO₂** nel Ciclo di Calvin richiede 3 ATP e 2 NADPH, con un rapporto **ATP/NADPH = 1.5**

Il flusso lineare di elettroni è **insufficiente a sostenere il fabbisogno** del Ciclo di Calvin

Necessario un meccanismo per soddisfare il maggior fabbisogno di ATP

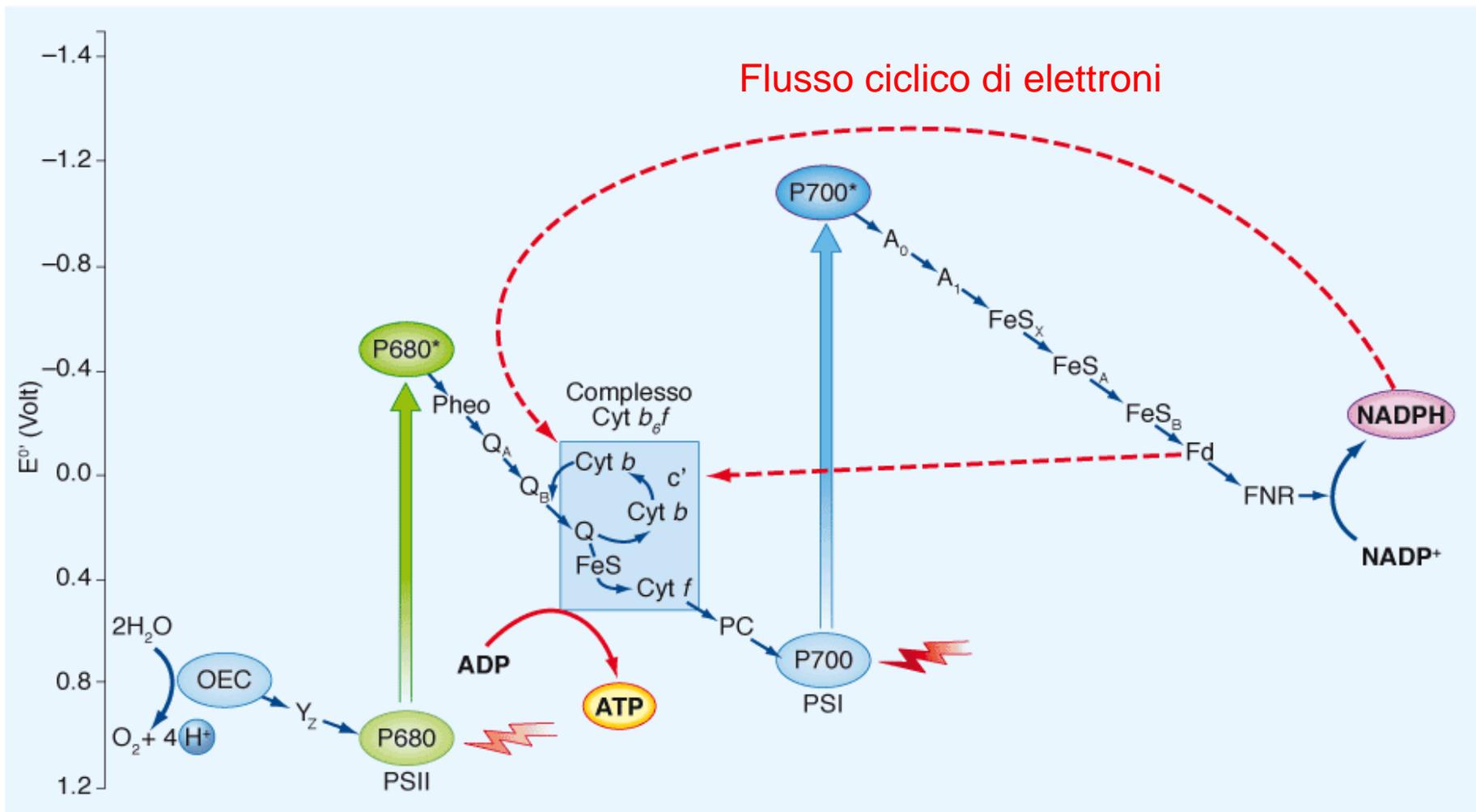


Figura 4.21 • Schema Z dettagliato del flusso lineare di elettroni dall' H_2O al NADPH . Le linee tratteggiate rosse rappresentano le vie di immissione degli elettroni nel flusso ciclico di elettroni, attorno al PSI.

Flusso ciclico di elettroni dal PSI al Cyt b_6f e di nuovo al PSI

Accoppiato alla **traslocazione di protoni** nel lumen

Sintesi di ATP senza ossidazione dell'acqua e riduzione di NADP^+

FOTOFOSFORILAZIONE CICLICA

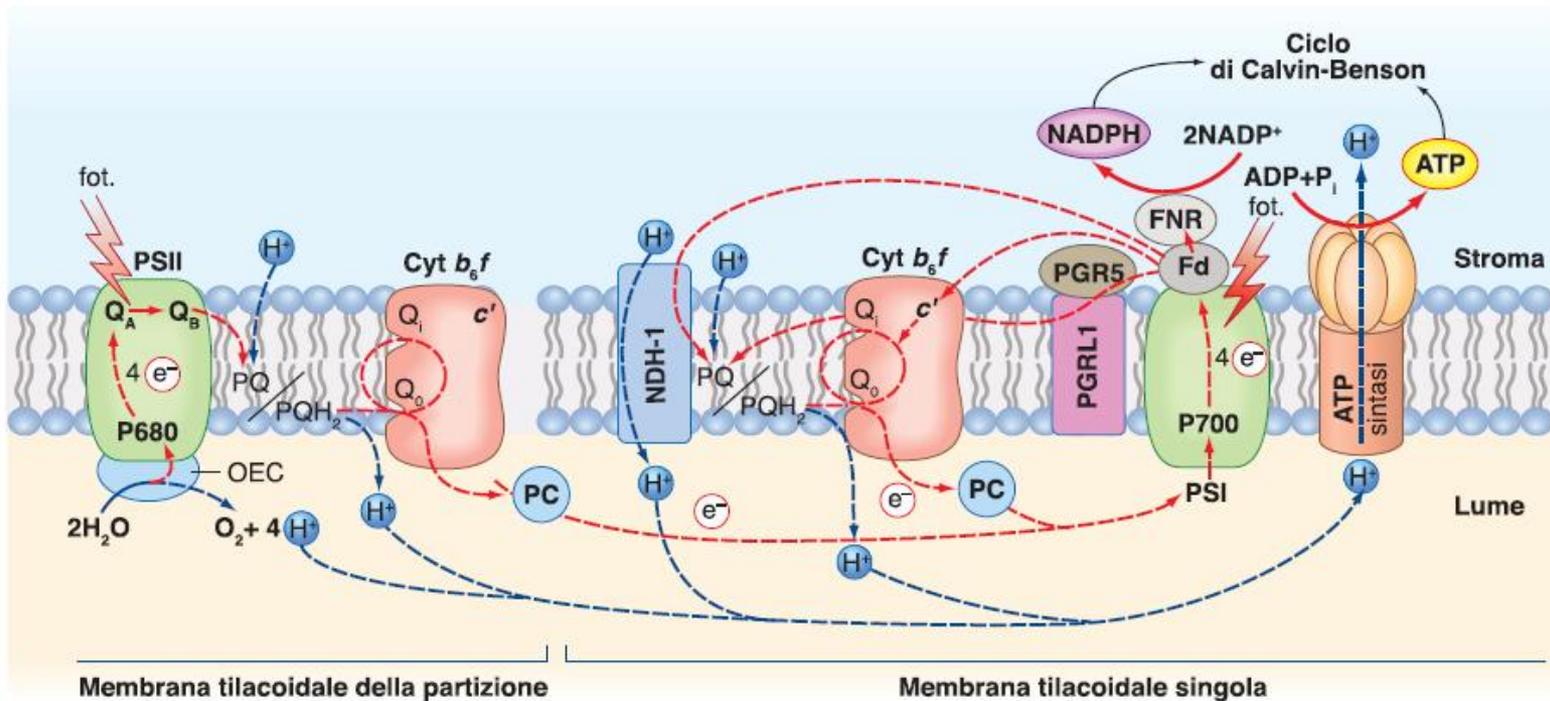
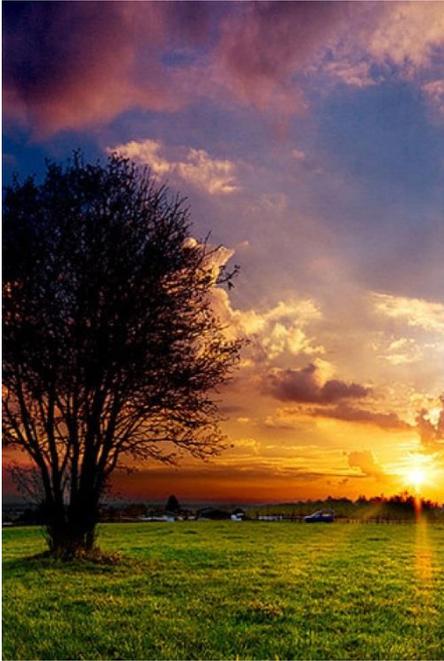


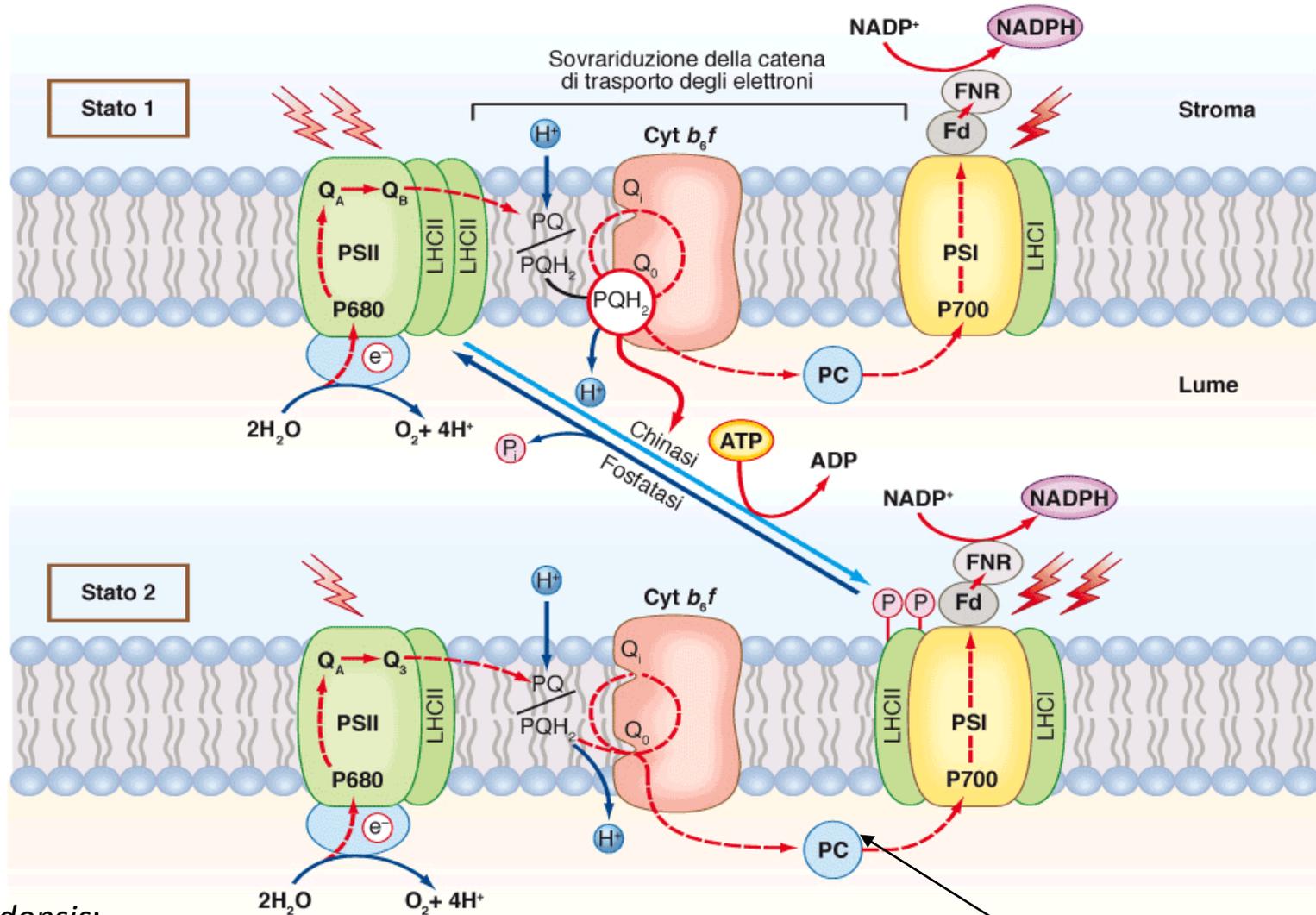
FIGURA 4.22 Vie di immissione di elettroni nel flusso ciclico attorno al PSI. (Le linee tratteggiate rosse indicano i flussi di elettroni, quelle tratteggiate blu i flussi di protoni). (Cyt b_6f = complesso citocromico b_6f , Fd = ferredossina, FNR = ferredossina- NADP^+ riduttasi, fot = fotoni, NDH-1 = complesso enzimatico operante come Fd-PQ ossidoriduttasi, PC = plastocianina, PGR5 = *Proton Gradient Regulation 5*, PGRL1 = *PGR5-Like 1*, PQ = plastochinone, PQH₂ = plastochinolo). (PGR5-PGRL1 e NDH-1, che per chiarezza grafica sono distanziati dal PSI, *in vivo* sono associati al fotosistema). (Per una spiegazione più dettagliata si veda il testo).



Cambiamenti dello spettro dell'energia radiante possono sbilanciare l'energia assorbita dai fotosistemi



Il mantenimento dell'equilibrio nella distribuzione dell'energia tra i 2 fotosistemi avviene tramite **le transizioni di stato**



In *Arabidopsis*:

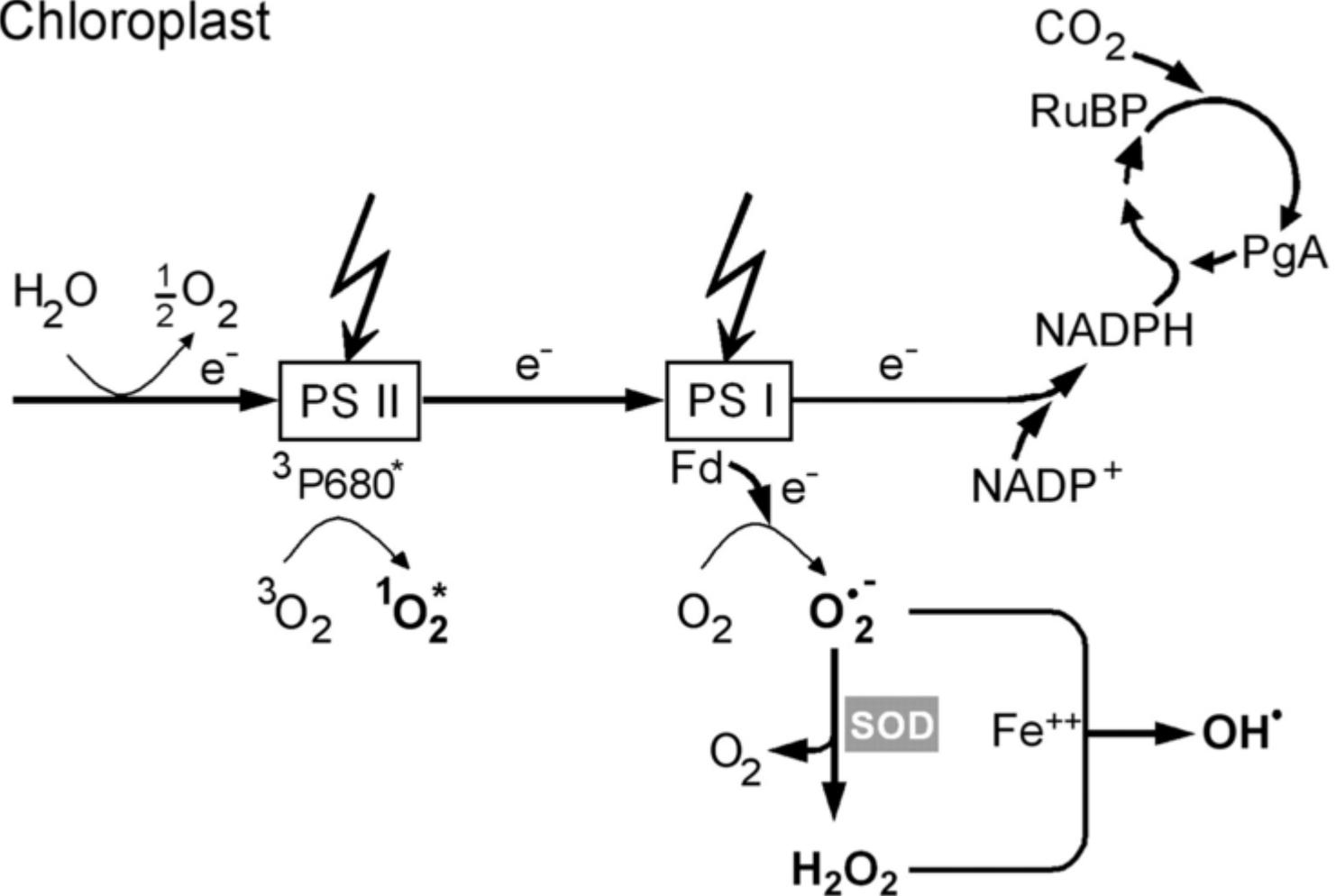
La proteina **chinasi** è **STN7**

La proteina **fosfatasi** è **TAP38**

Supercomplessi PSI-LHCI-LHCII

FOTOINIBIZIONE

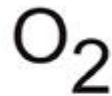
Chloroplast



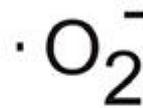
ROS: Reactive Oxygen Species



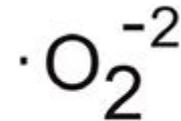
Oxygen



Superoxide anion



Peroxide



Hydrogen Peroxide



Hydroxyl radical



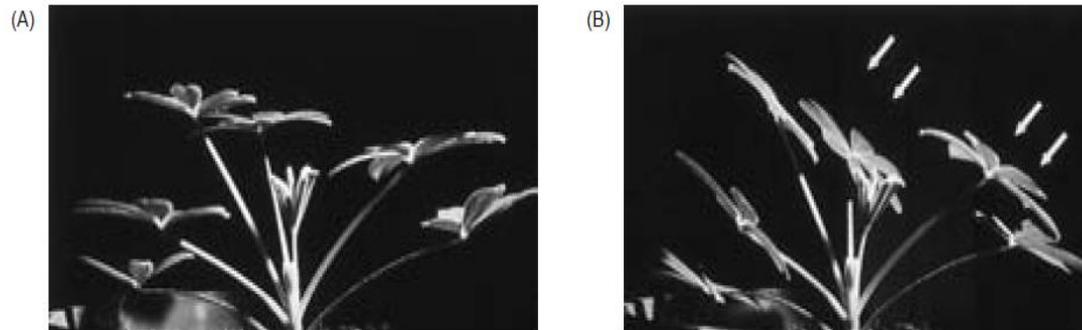
Hydroxyl ion



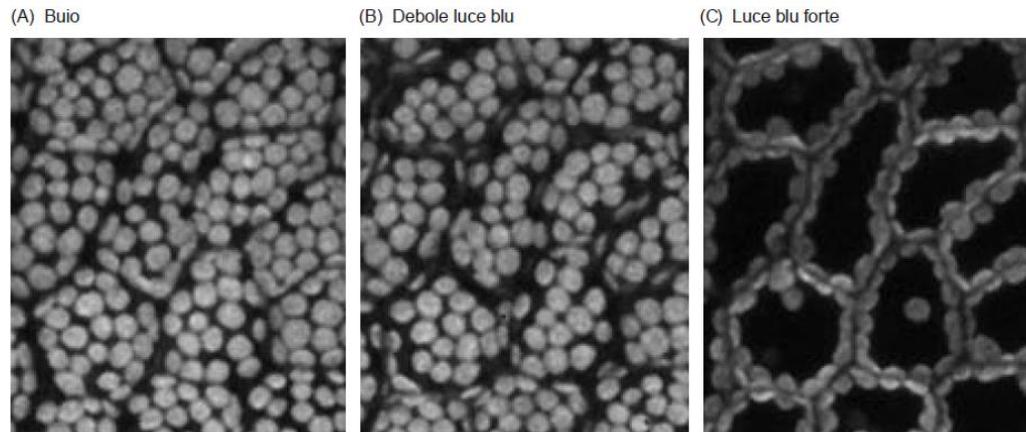
Meccanismi fotoprotettivi per la

RIDUZIONE DELL'ASSORBIMENTO DELLA LUCE

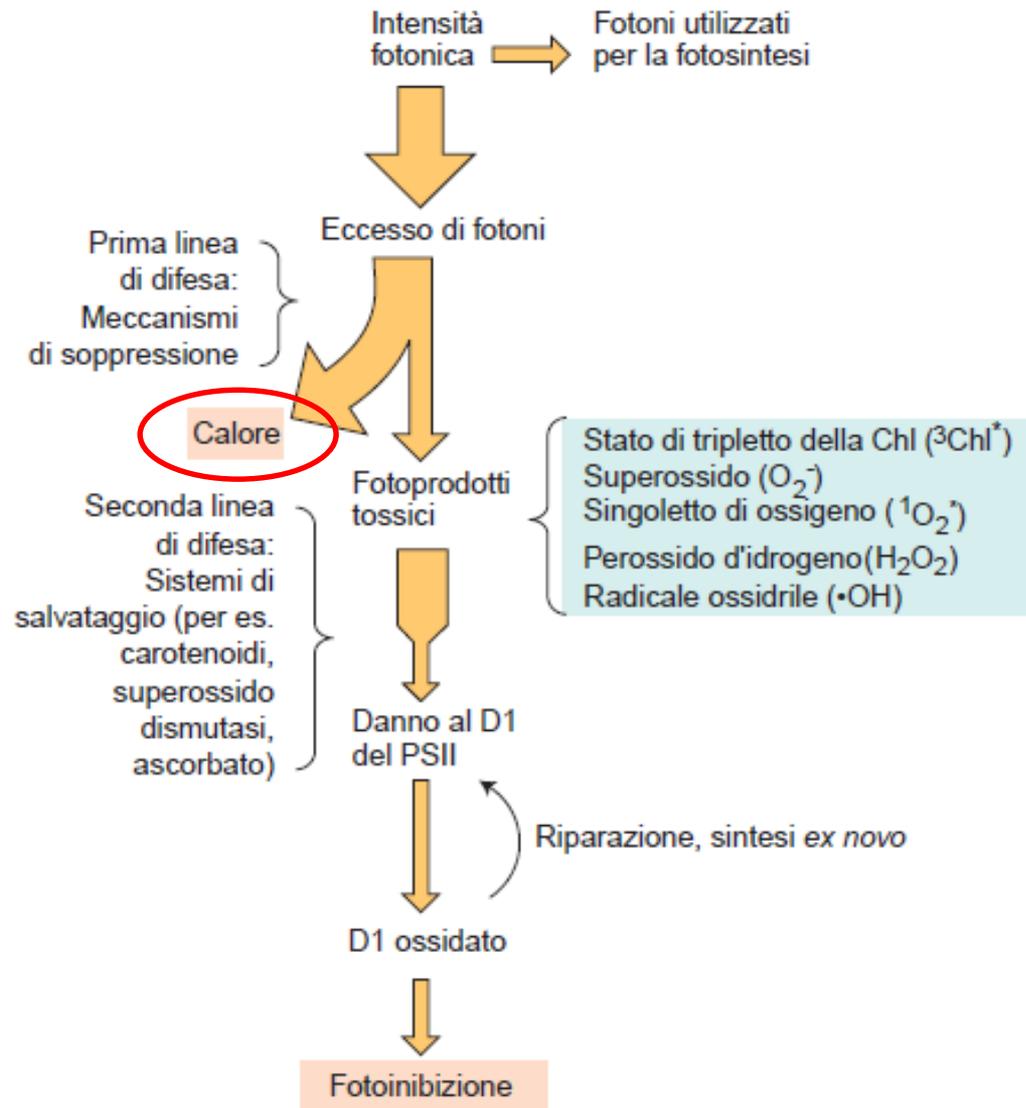
MOVIMENTI FOGLIARI: variazione dell'angolo di incidenza della luce



MOVIMENTI DEI CLOROPLASTI



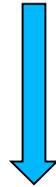
Meccanismi di protezione e riparazione del danno da eccesso di fotoni



Regola il trasferimento di energia di eccitazione al centro di reazione

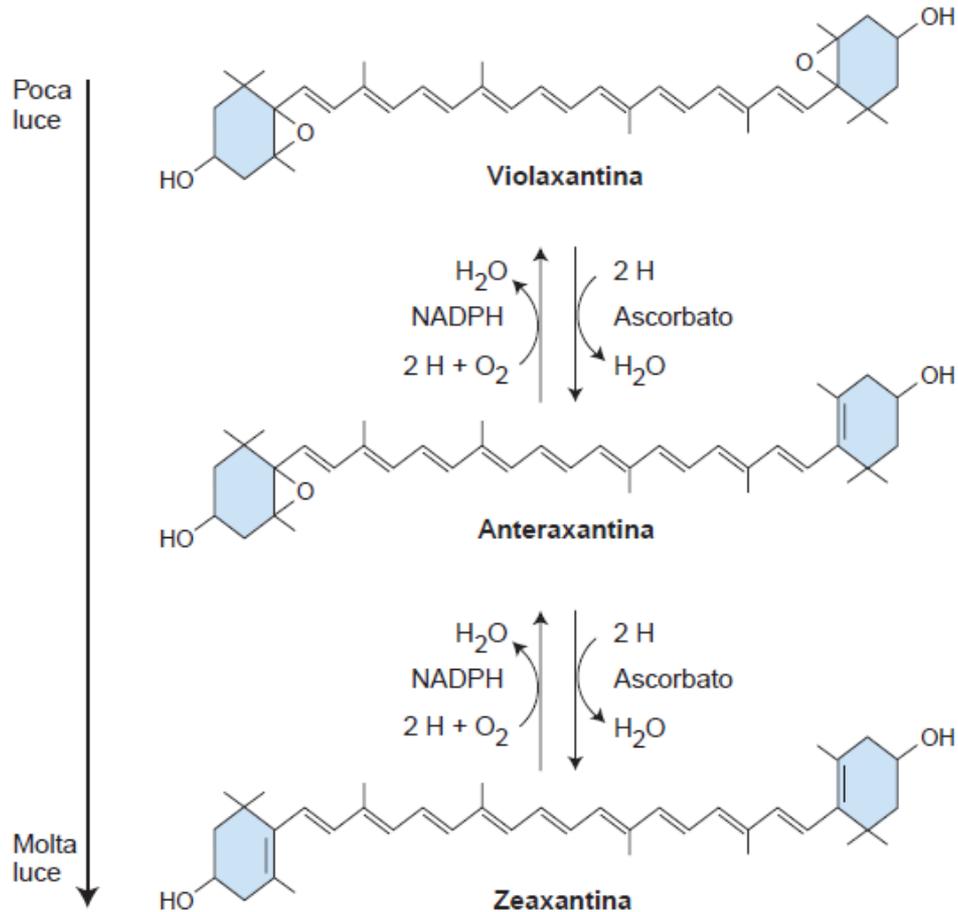
(NPQ = Non-Photochemical Quenching)

Estinzione non fotochimica: conversione di energia in eccesso in calore



Ciclo delle xantofille

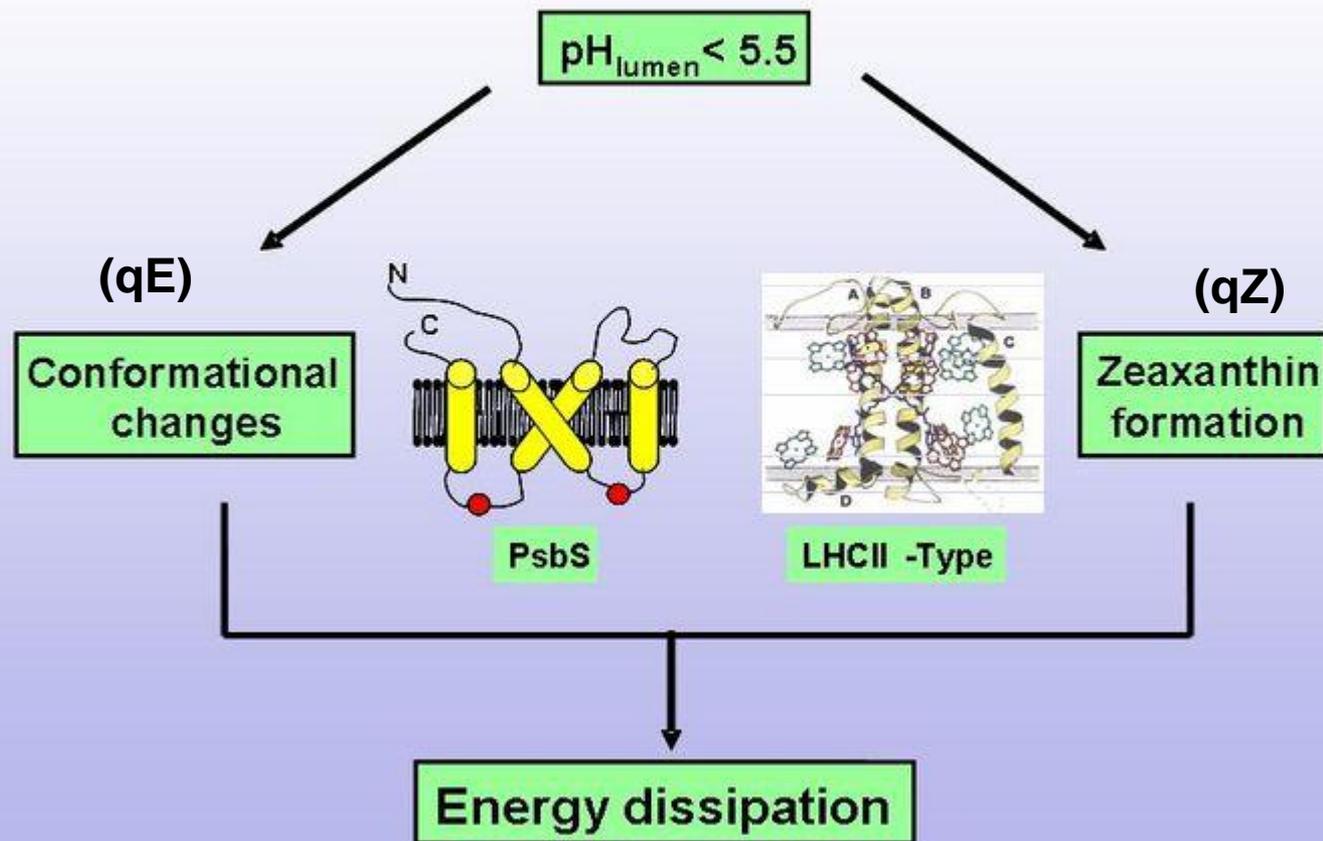
Ciclo delle xantofille



Reazioni di
de-epossidazione

L'elevato stato di **estinzione del PSII** è associato alla zeaxantina

The pH-regulated mechanism of energy dissipation



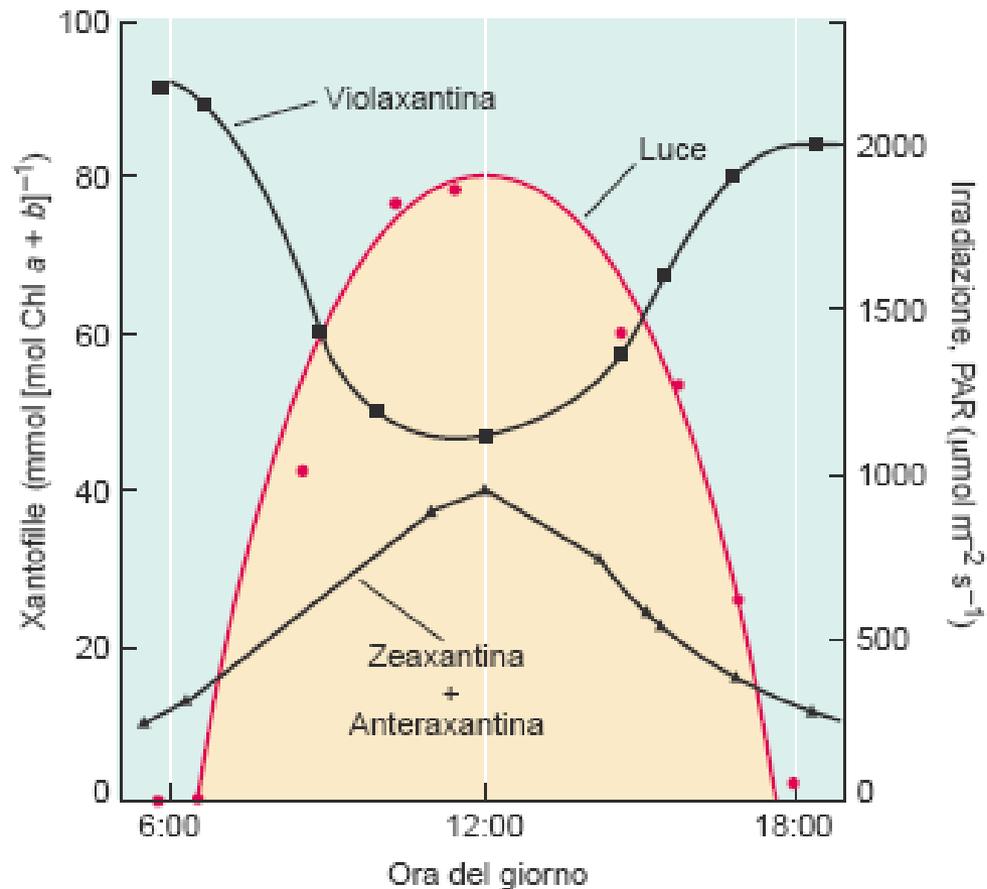
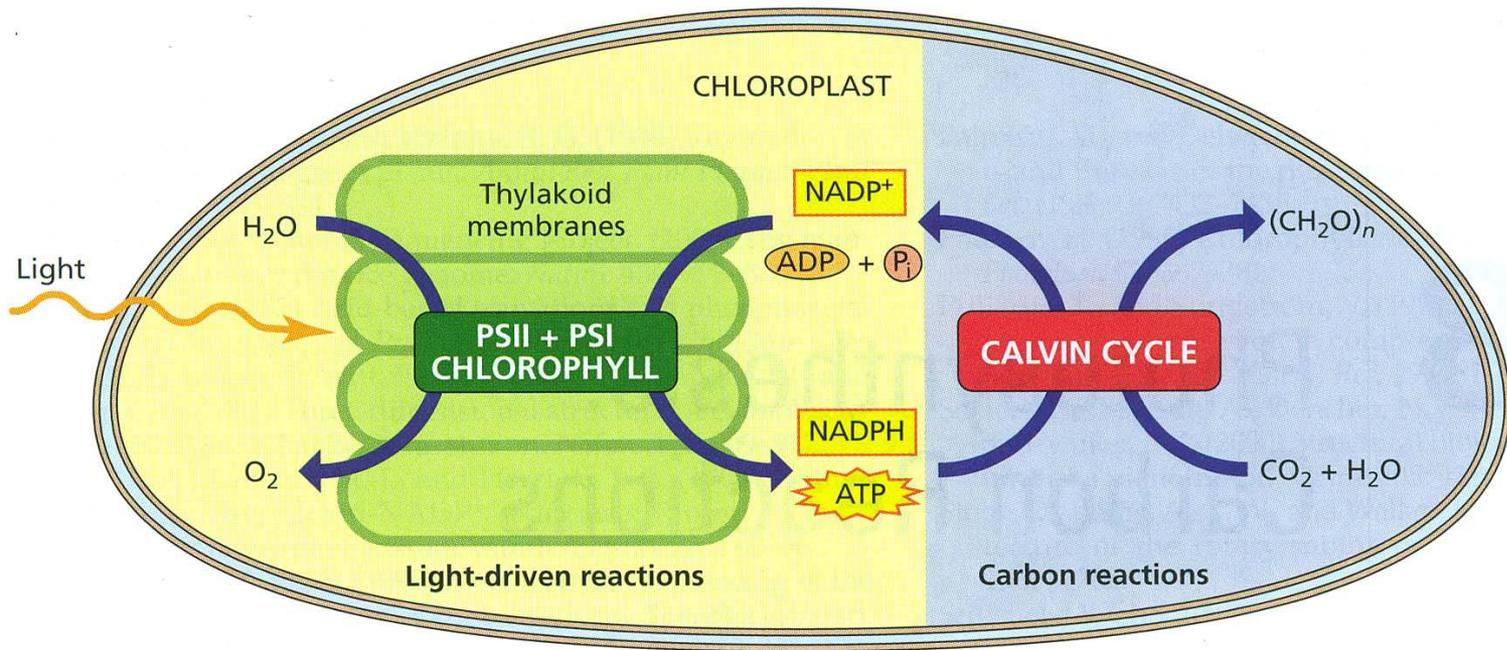


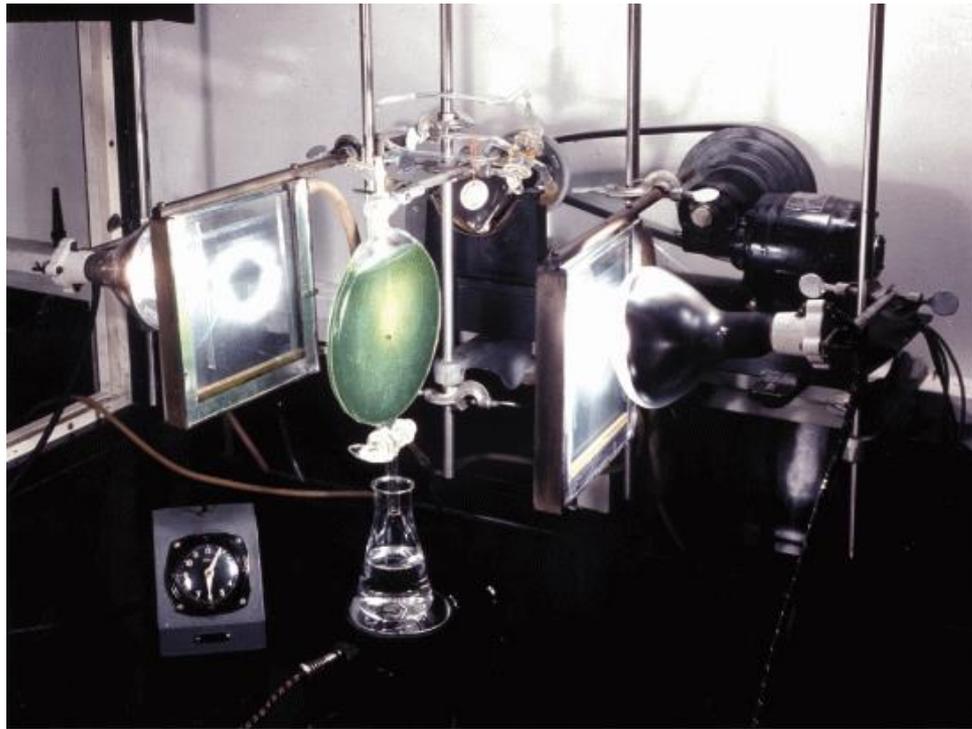
Figura 9.13 Variazioni giornaliere nel girasole (*Helianthus annuus*) nella composizione delle xantofille come risposta a cambiamenti di luce. Come aumenta la quantità di luce che cade su una foglia, una proporzione crescente di violaxantina è convertita ad antheraxantina e zeaxantina, dissipando quindi l'eccesso di energia di eccitazione e proteggendo l'apparato fotosintetico. (Da Demmig-Adams e Adams 1996).

LE REAZIONI DI FISSAZIONE DEL CARBONIO

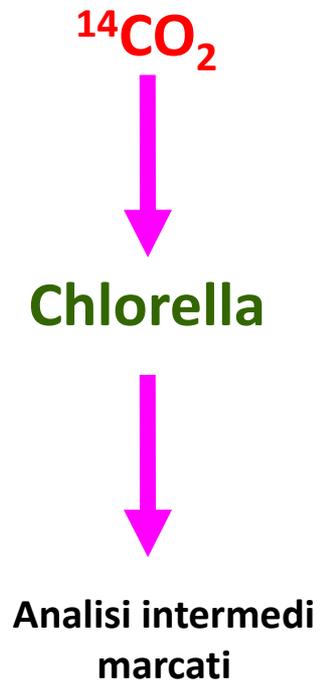


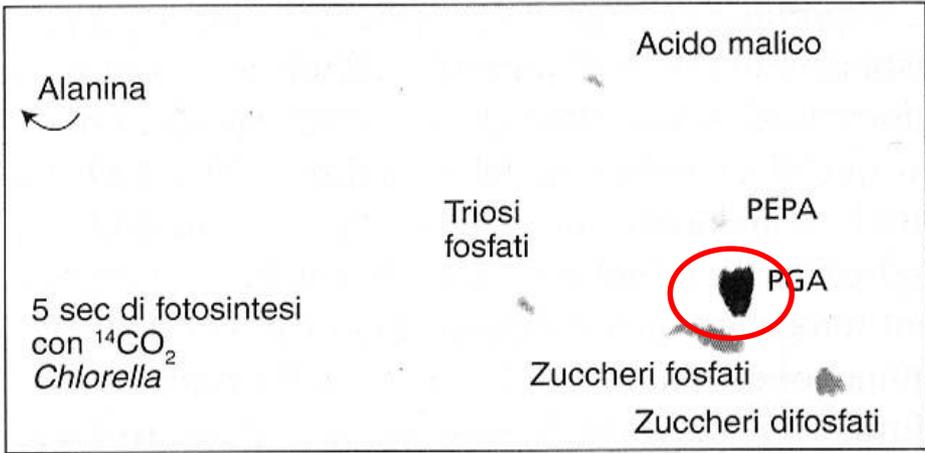
CICLO DI CALVIN-BENSON

Ciclo riduttivo dei pentosi fosfati, RPP
Riduzione fotosintetica del carbonio, PCR

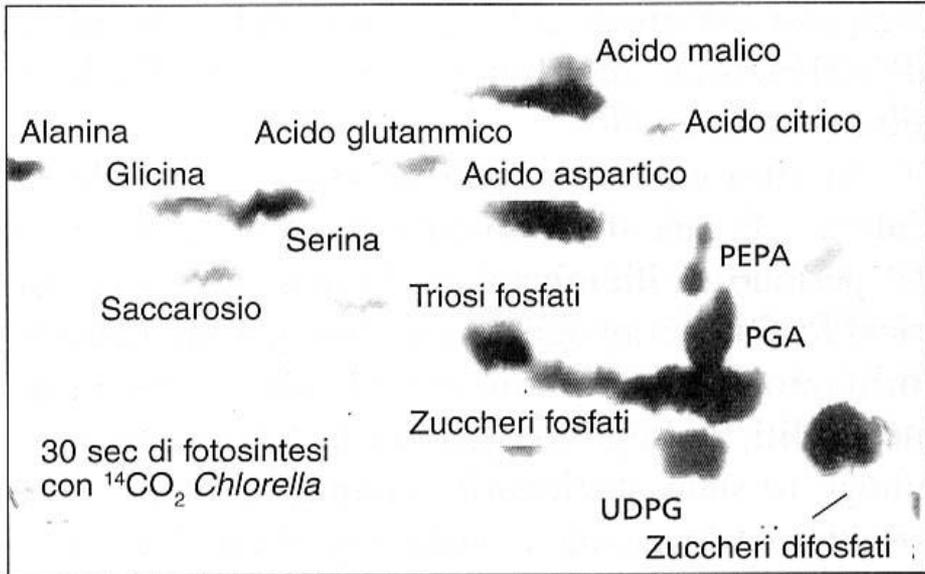


Nobel 1961





← dopo 5 s



← dopo 30 s

Stechiometria generale



Il ciclo di Calvin consuma 3 ATP e 2 NADPH per ogni molecola di CO₂ fissata

Qualche calcolo....

Quanto efficiente è il Ciclo di Calvin?

- La completa ossidazione di 1 mole di fruttosio libera 2804 kJ, che è quindi la minima energia richiesta per la sua sintesi

- La sintesi di 1 mole di fruttosio-6-fosfato da 6 moli di CO₂ consuma 12 moli di NADPH e 18 moli di ATP, pari a 3126 kJ

Dunque, l'efficienza del Ciclo di Calvin è:

$$(2804/3126) \times 100 = 89.7\%$$

E l'efficienza della fotosintesi in rapporto al contenuto energetico della luce?

- Necessarie 8 moli di fotoni di luce rossa per ogni mole di CO₂ fissata. Una mole di fotoni di luce rossa ha un'energia di 175 kJ
- Quindi, per fissare 6 moli di CO₂, servono $6 \times 8 \times 175 = 8400$ kJ
- Dunque, l'efficienza teorica è pari a $(2804/8400) \times 100 = 33.8\%$

NOTA: gran parte dell'energia della luce viene 'sprecata' durante la sintesi di ATP e NADPH

L'efficienza reale (in termini di conversione in biomassa) è ancora più bassa di quella teorica e si aggira tra 0.2 e 2%

Gli enzimi del ciclo di Calvin sono proteine solubili che si trovano nello stroma dei cloroplasti

