

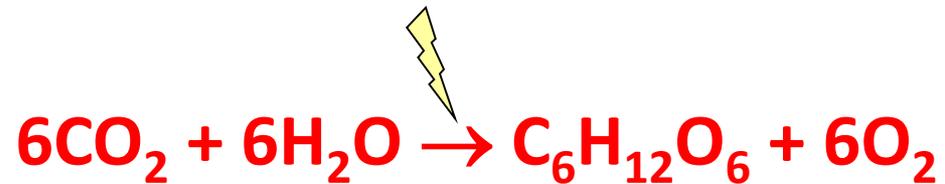
**LA FOTOSINTESI:  
CONCETTI GENERALI E REAZIONI ALLA LUCE**

# FOTOSINTESI

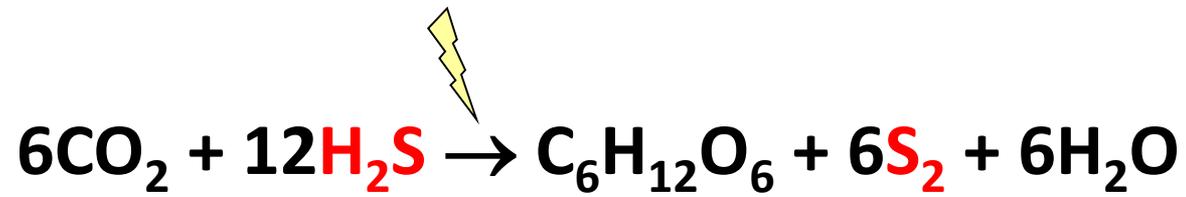
Conversione di energia luminosa in energia di legame da parte di piante, alghe e procarioti.



Sintesi di composti organici a partire da composti inorganici



## FOTOSINTESI ANOSSIGENICA



Esperimenti di Hill su cloroplasti isolati utilizzando accettori di elettroni artificiali (benzochinone, ferricyanide..)



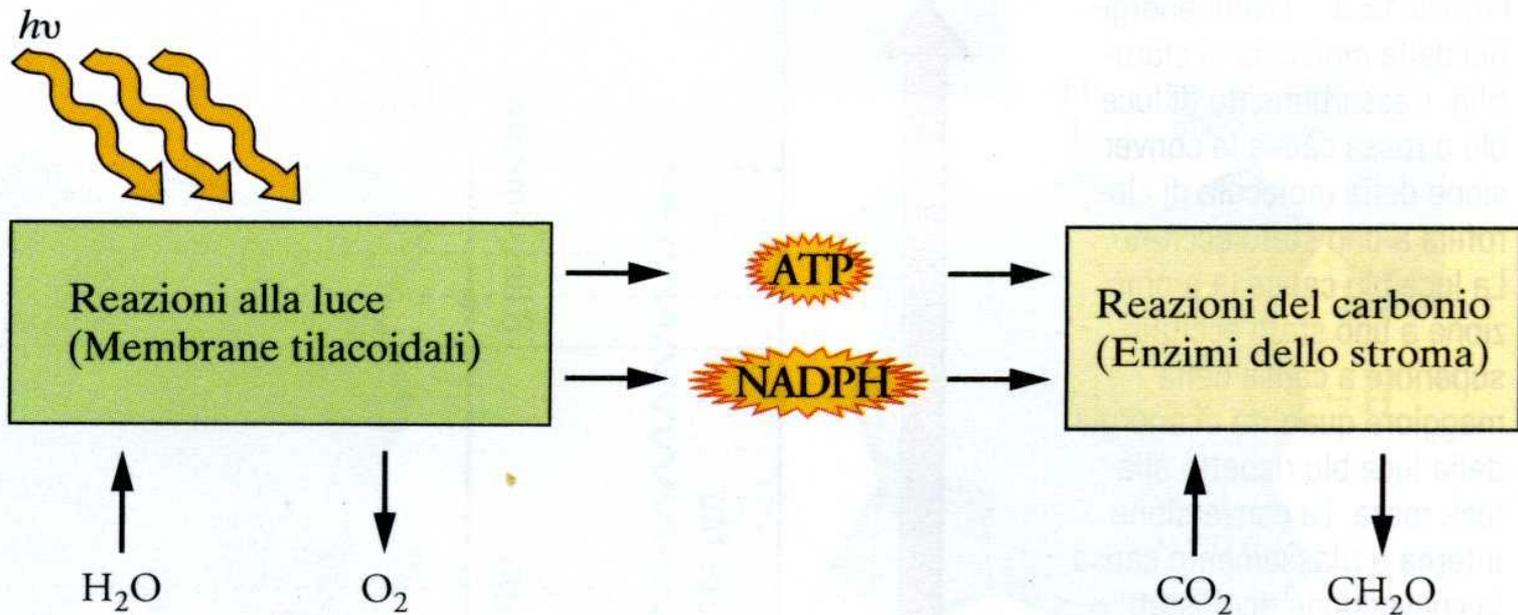
**La fotosintesi è un processo redox**

Produzione di ossigeno avviene in assenza di  $\text{CO}_2$   
 $\text{O}_2$  emesso dalle piante deriva da  **$\text{H}_2\text{O}$**  e non da  $\text{CO}_2$

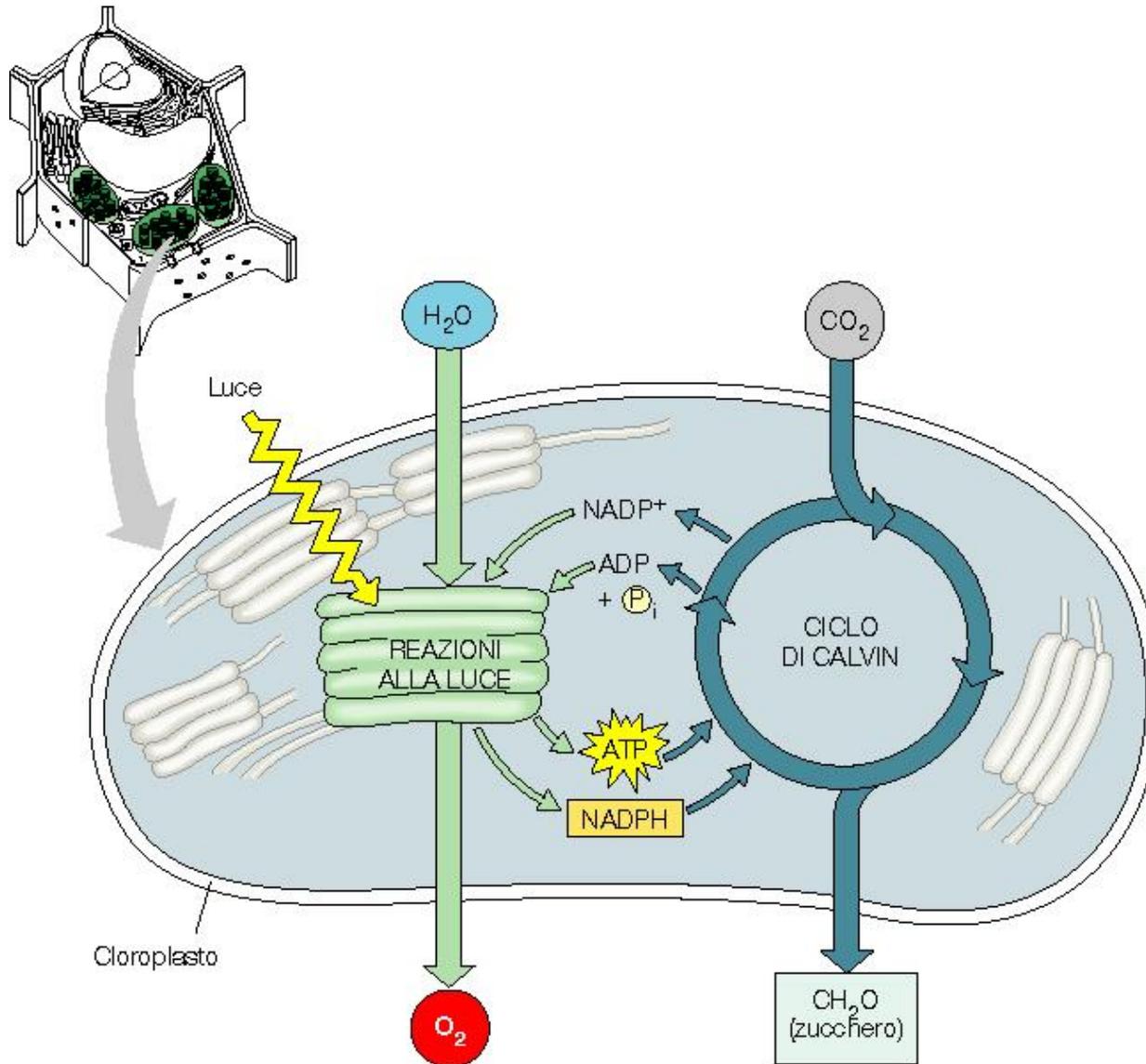
Processo divisibile in due fasi:

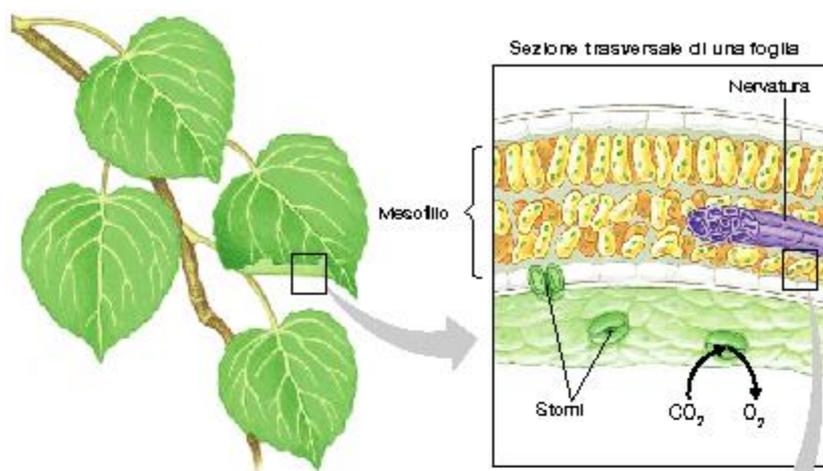
Reazioni alla luce (o tilacoidali)

Reazioni del carbonio (o stromatiche)

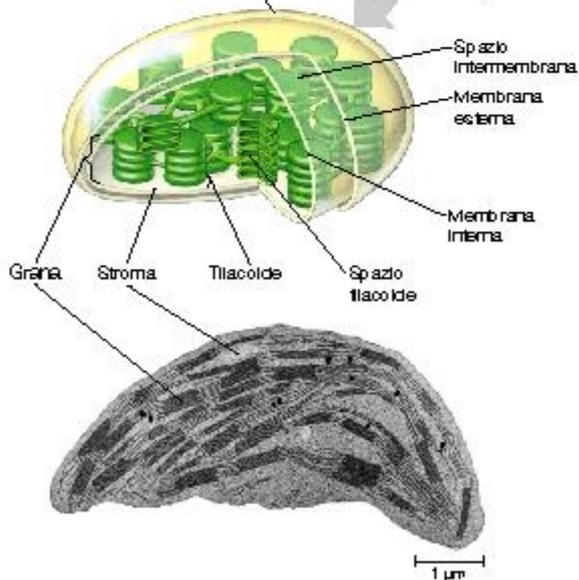
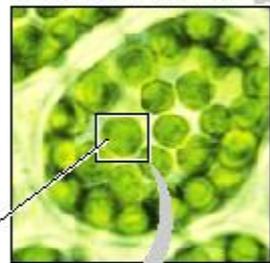


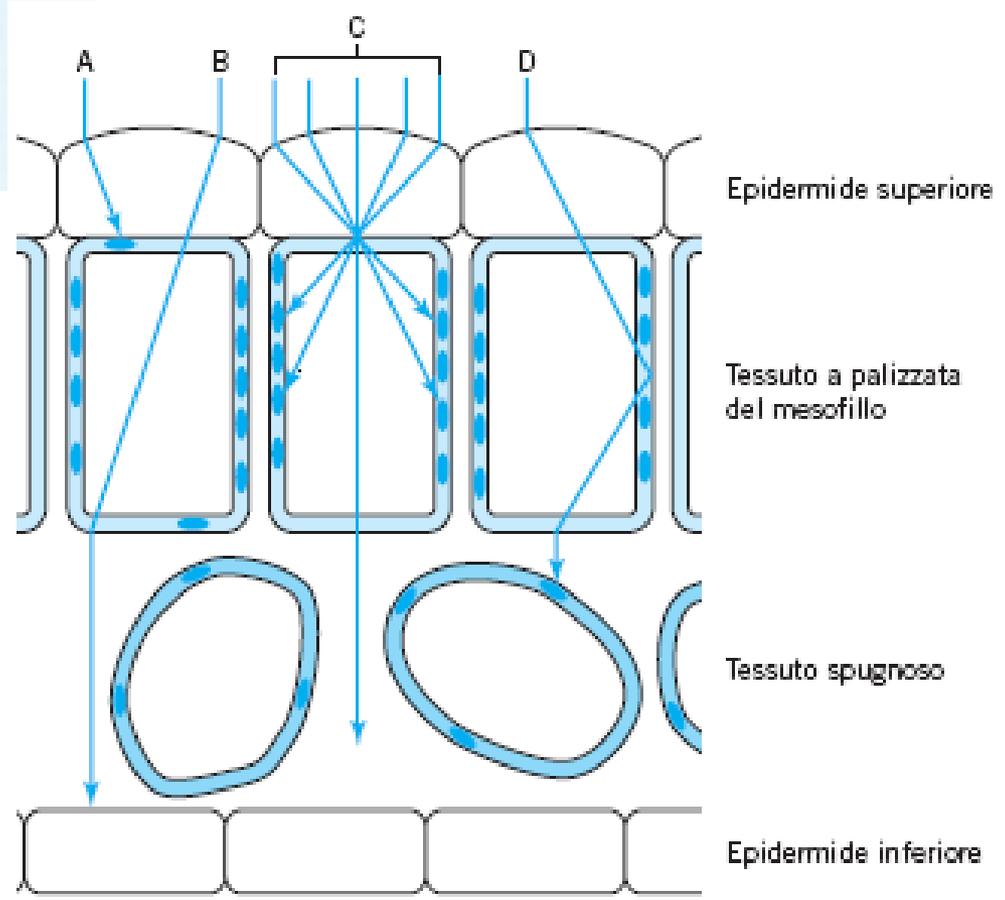
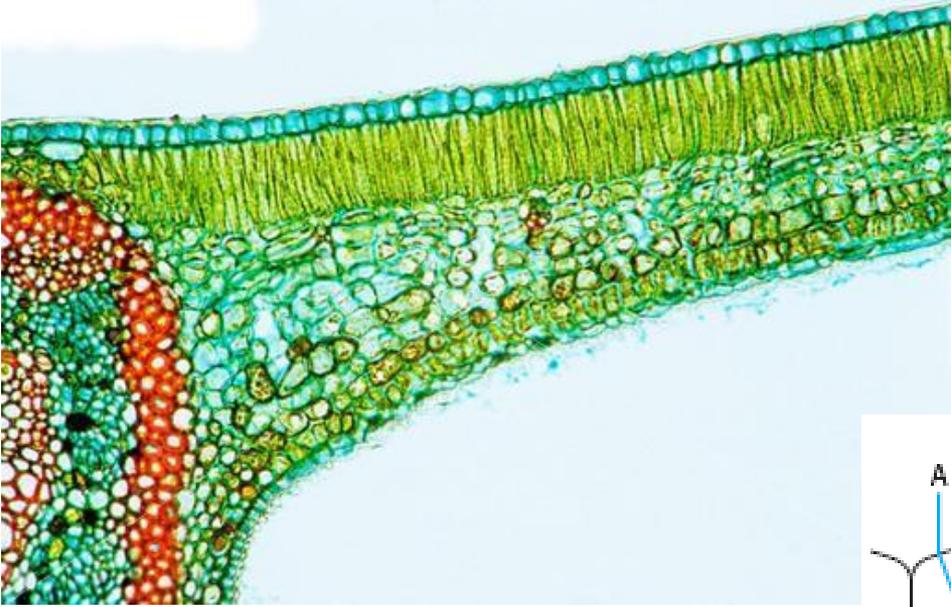
Le due fasi della fotosintesi sono strettamente associate





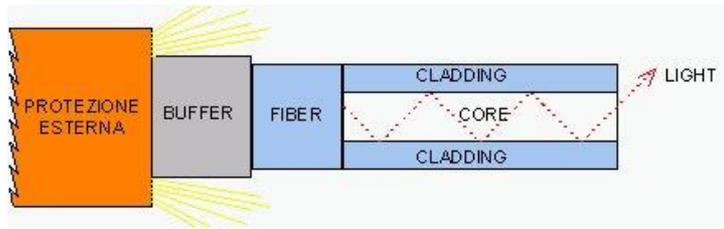
Cellula del mesofilo



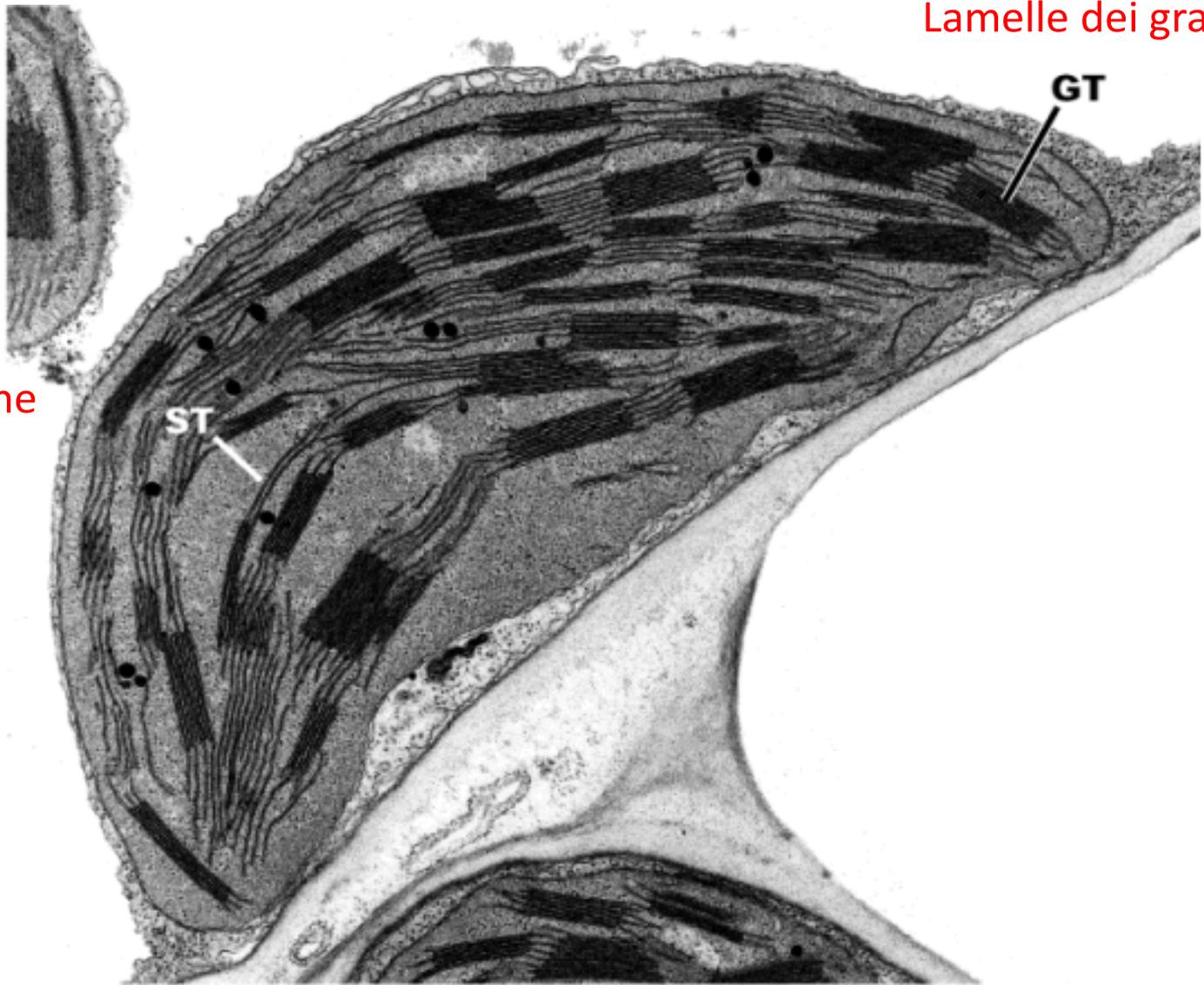


Massimizzazione dell'assorbimento:

- Effetto setaccio
- Effetto lente
- Effetto guida



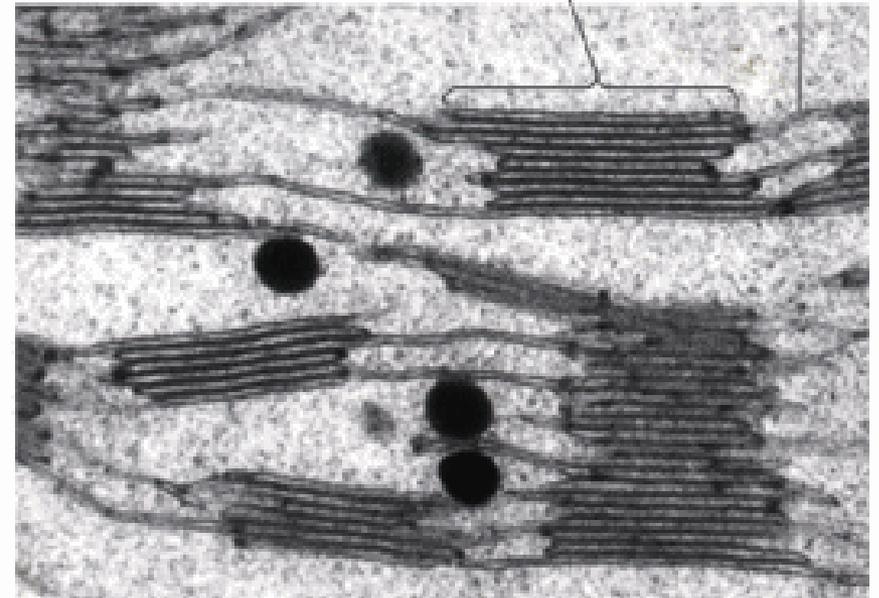
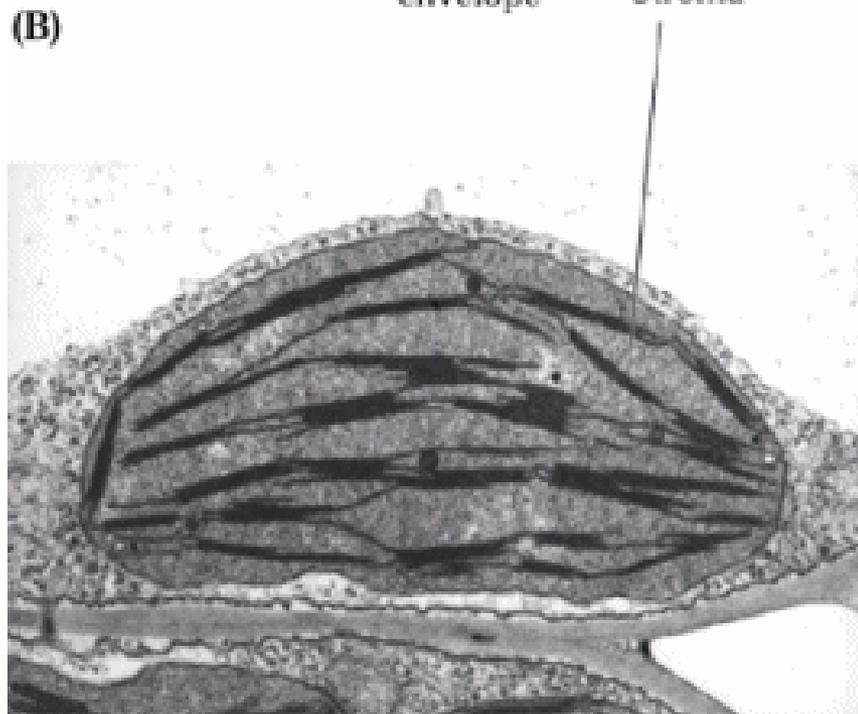
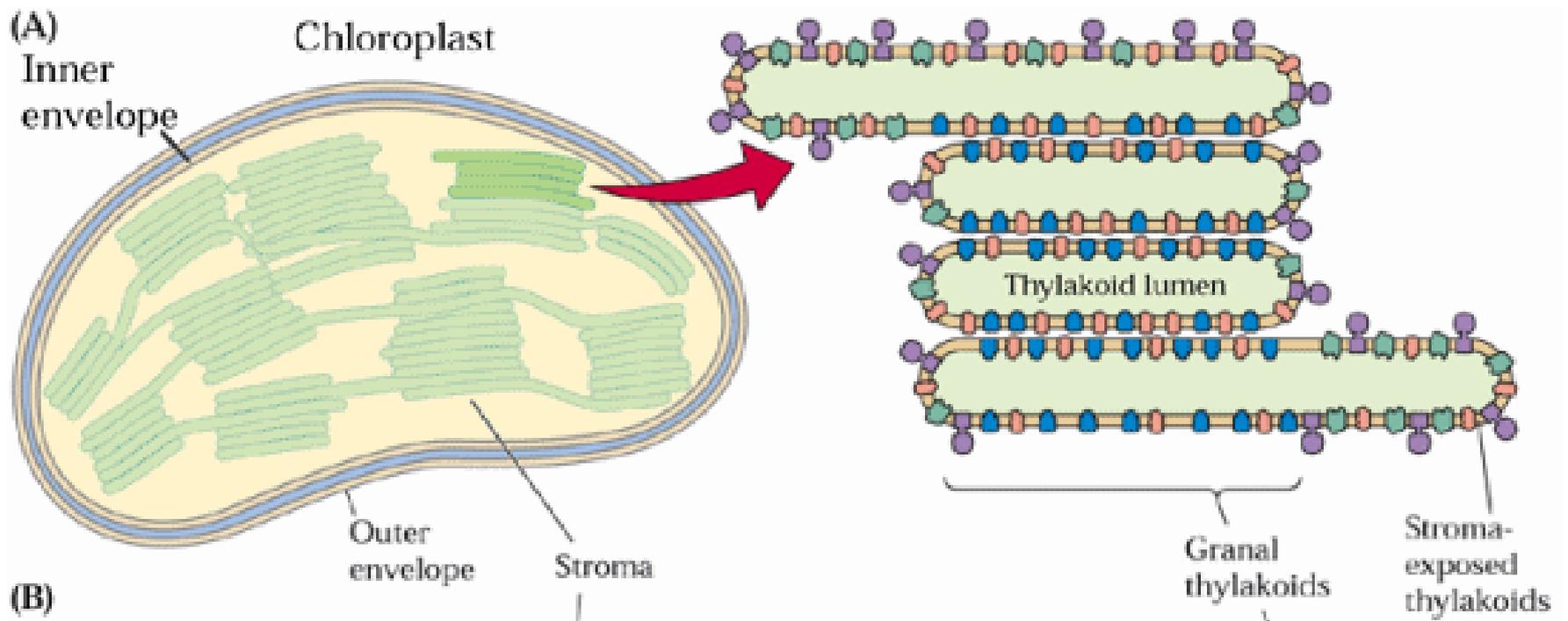
Lamelle  
stromatiche

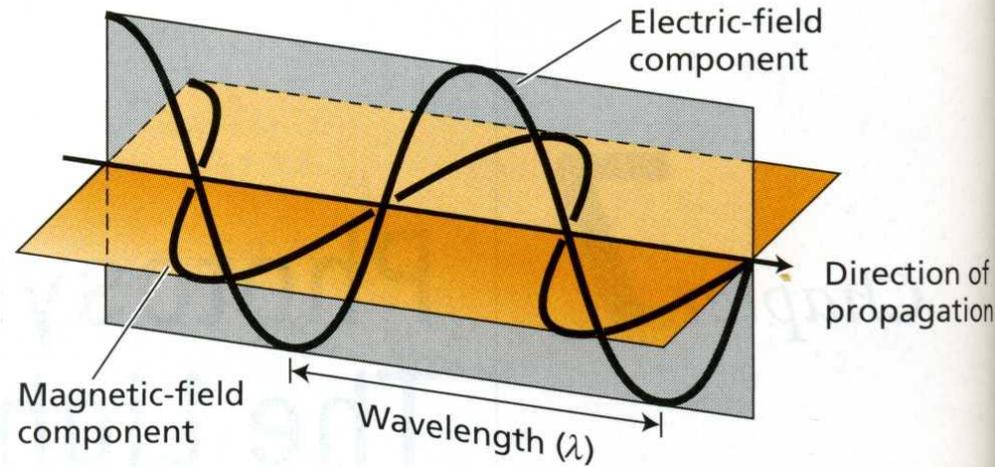
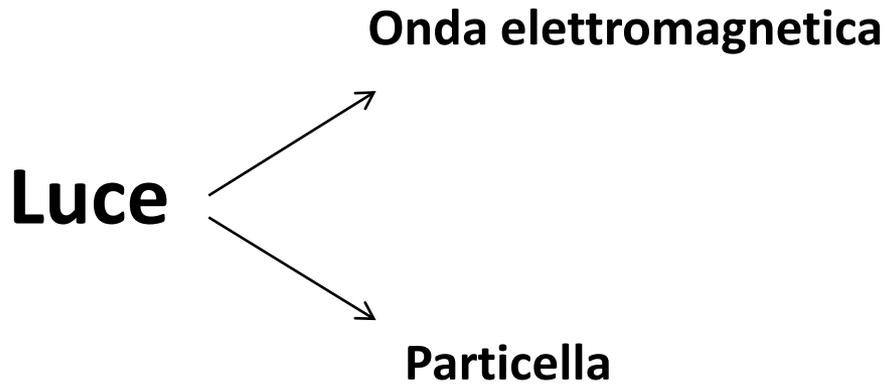


Lamelle dei grana

GT

ST





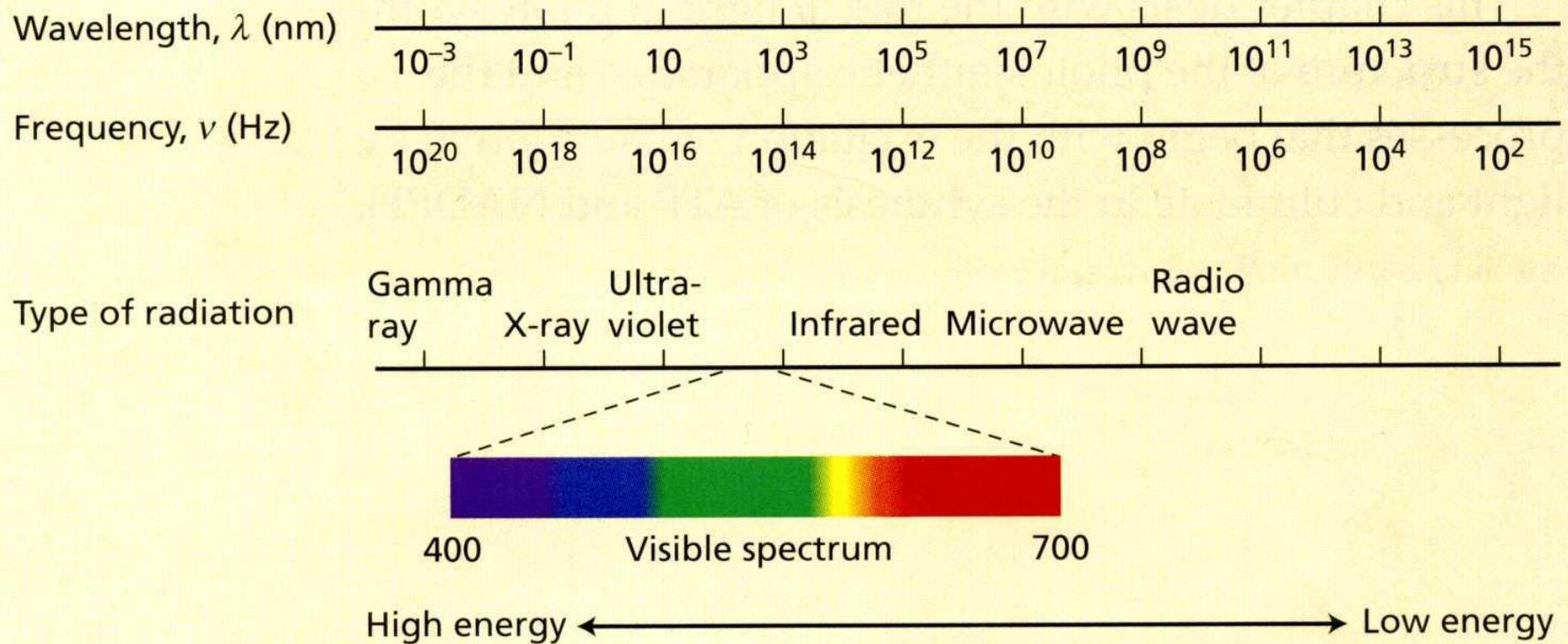
Fotone → contiene una  
quantità di energia definita  
(quanto)

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Legge di Planck

$$c = \lambda \nu$$
$$\nu = c/\lambda$$

$h$  è la costante di Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J s)  
 $c$  è la velocità della luce ( $3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>)



La radiazione fotosinteticamente attiva corrisponde alla banda del visibile (tra 400 e 700 nm circa)

Nota: radiazioni a lunghezza d'onda  $>700$  nm o  $<400$  nm non vengono utilizzate nella fotosintesi ma hanno importanti effetti (fotomorfogenetici, fotodistruttivi) sulla vita delle piante.

Fotone di luce rossa,  $\lambda = 660 \text{ nm} = 6.6 \times 10^{-7} \text{ m}$

$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$

$E_q = hc/\lambda = [(6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})] / (6.6 \times 10^{-7} \text{ m}) = 3.01 \times 10^{-19} \text{ J}$

Fotone di luce blu,  $\lambda = 435 \text{ nm} = 4.35 \times 10^{-7} \text{ m}$

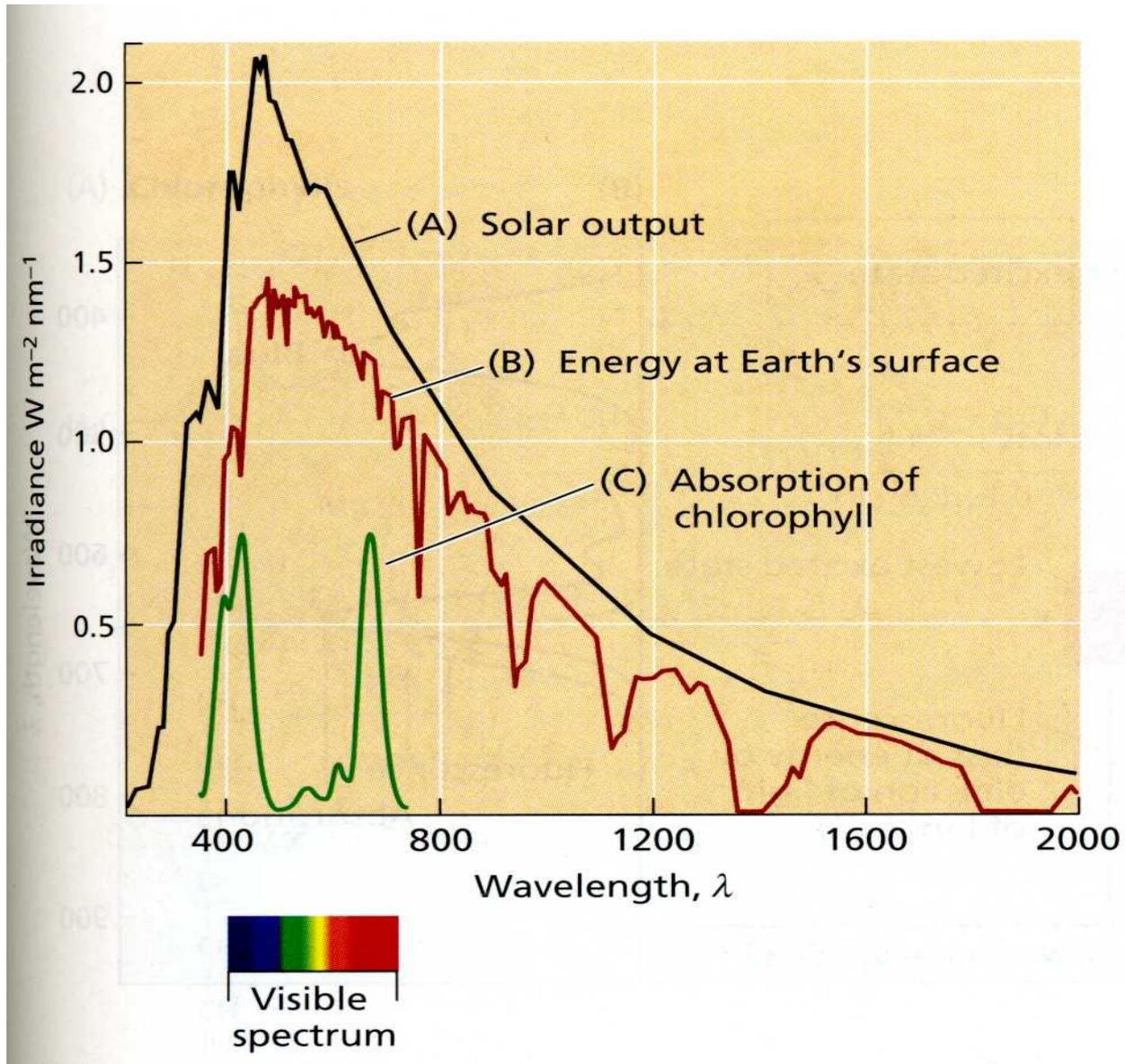
$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$

$E_q = hc/\lambda = [(6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})] / (4.35 \times 10^{-7} \text{ m}) = 4.56 \times 10^{-19} \text{ J}$

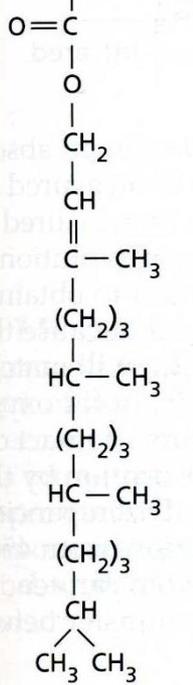
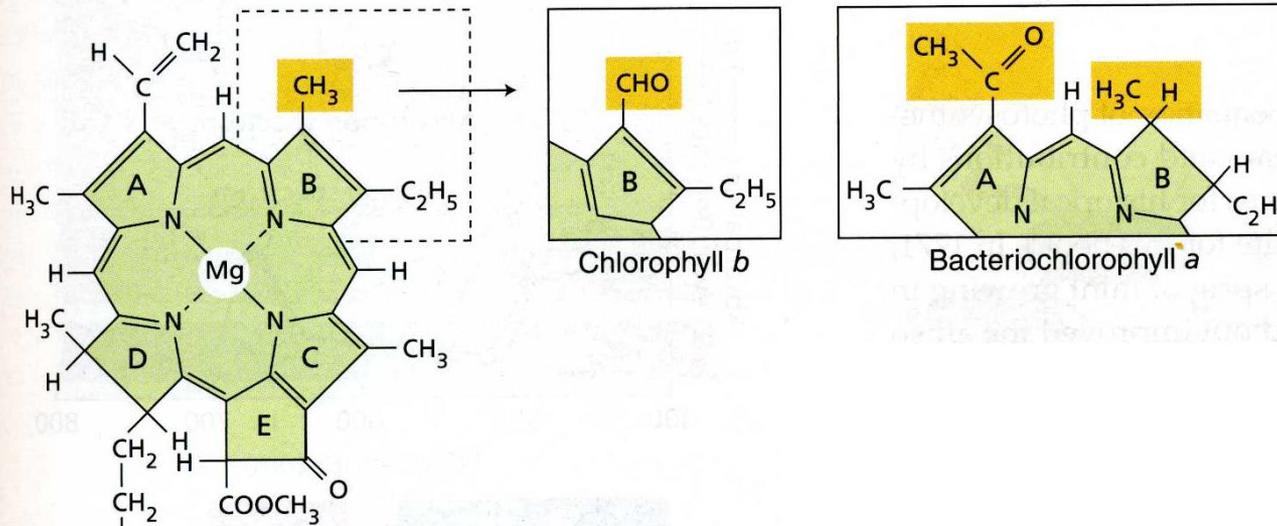
**TABELLA 3.1** Principali radiazioni di interesse biologico

Colore	Ambito di lunghezza d'onda (nm)	Energia media (kJ mol <sup>-1</sup> fotoni)
<i>Ultravioletto</i>	<i>100-400</i>	
UV-C	100-280	471
UV-B	280-320	399
UV-A	320-400	332
<i>Visibile</i>	<i>400-740</i>	
Violetto	400-425	290
Blu	425-490	274
Verde	490-550	230
Giallo	550-585	212
Arancio	585-640	196
Rosso	640-700	181
Rosso lontano	700-740	166
<i>Infrarosso</i>	<i>maggiore di 740</i>	85

Il sole è una sorgente di fotoni a diversa lunghezza d'onda → diversa energia



(A) Chlorophylls



Chlorophyll a

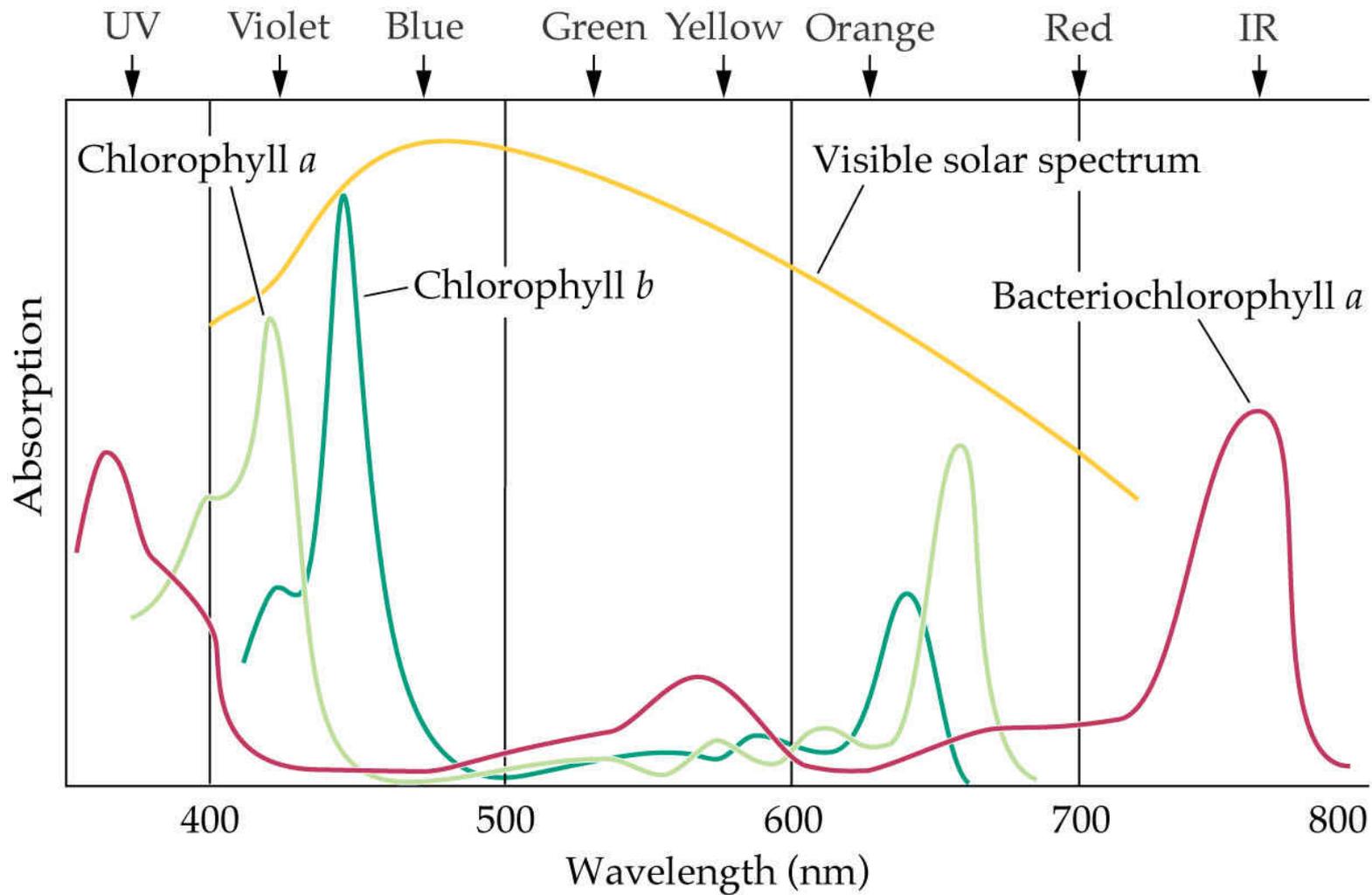
CLOROFILLA

Struttura ad anello derivata dalle porfirine (emoglobina, citocromi)

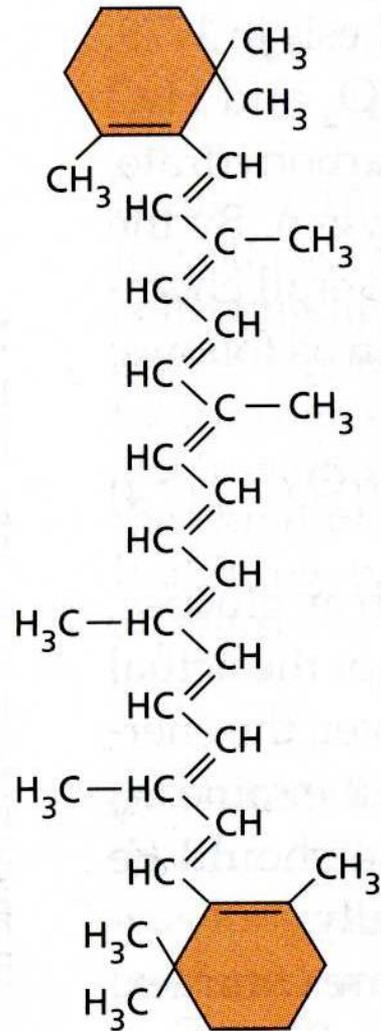
Lunga catena idrocarburica (fitolo)

Mg<sup>2+</sup> coordinato nell'anello

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



## (B) Carotenoids



β-Carotene

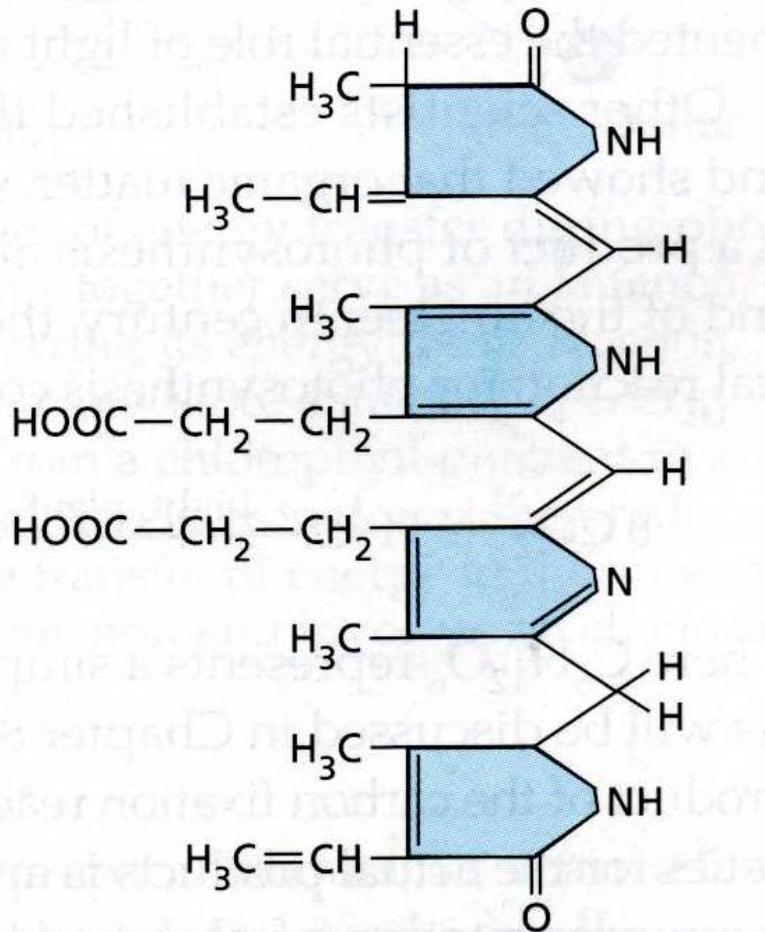
## CAROTENOIDI

Terpenoidi (o isoprenoidi) a 40 atomi di C

Molecola lineare con legami doppi multipli

Due classi: caroteni e xantofille

### (C) Bilin pigments



FICOBILINE (cianobatteri e alghe rosse)

Tetrapirroli a catena aperta

Tre gruppi principali: ficoeritrobilina, ficocianina, alloficocianina

In genere legate a una proteina come parte integrante della molecola e organizzate in grossi complessi macromolecolari detti **ficobilisomi**

Phycoerythrobilin

**Clorofilla a:** piante, alghe, cianobatteri

**Clorofilla b:** piante, alghe verdi

**Clorofille c, d:** diatomee, alghe brune, alghe rosse

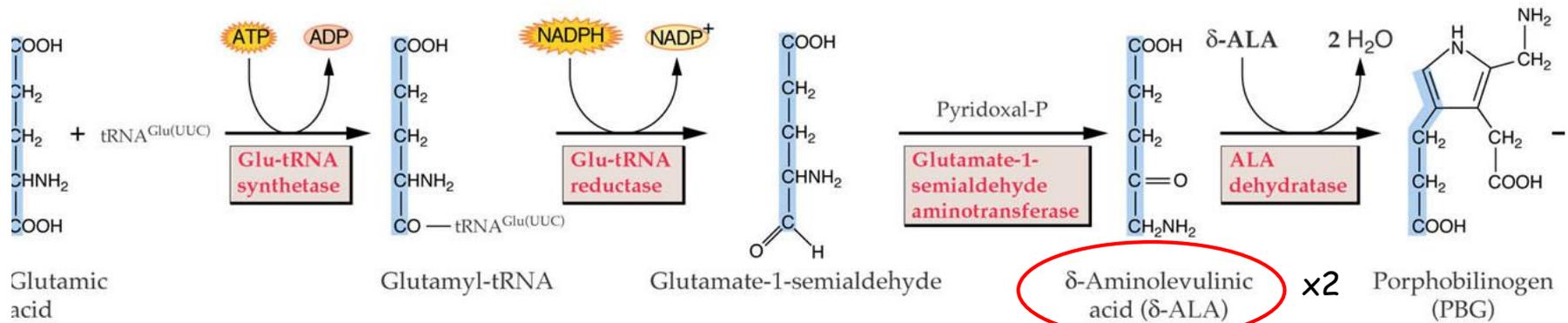
**Batterioclorofille:** procarioti con fotosintesi anossigenica

**Carotenoidi:** ubiquitari

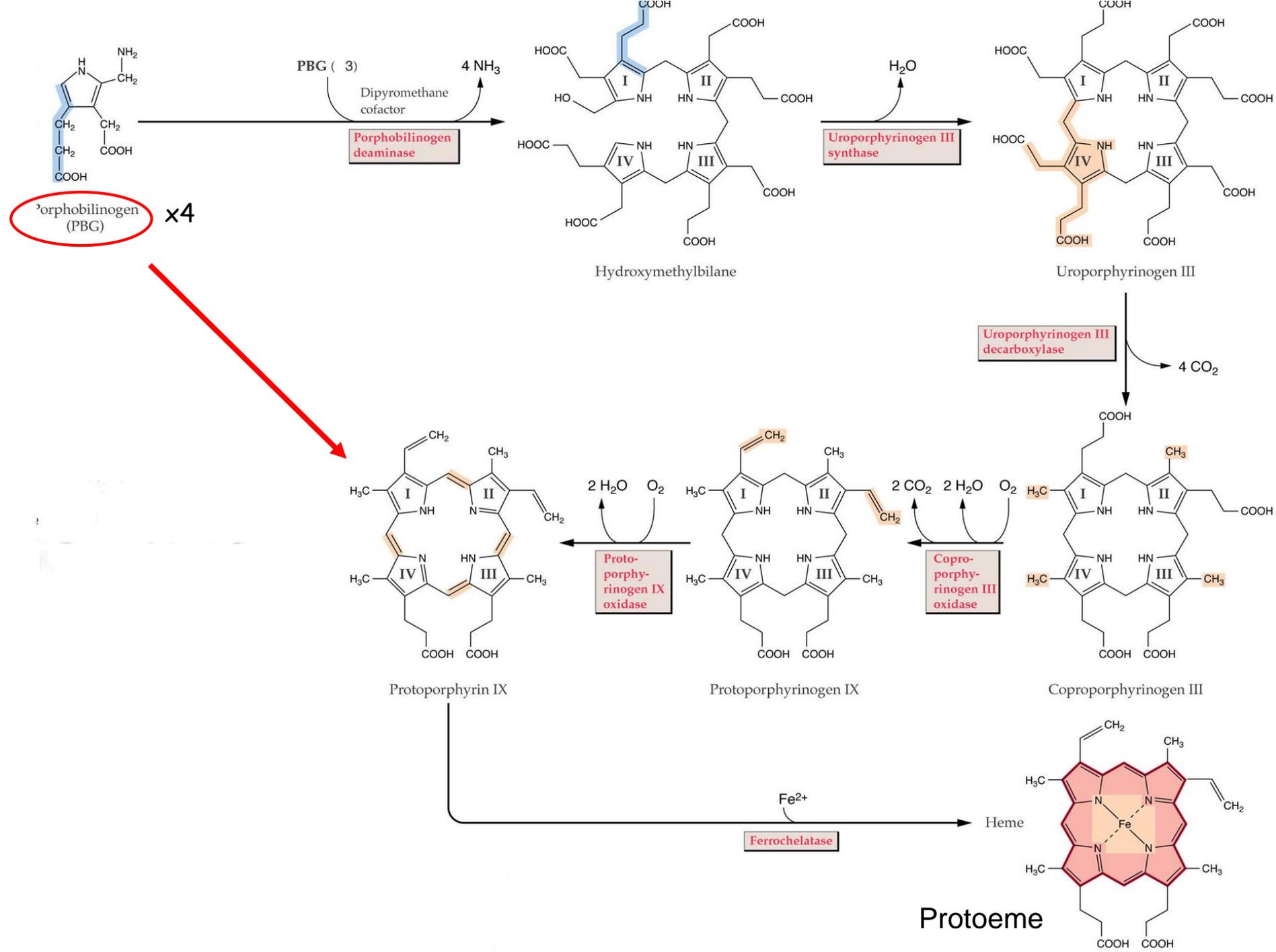
**Table 7.1**  
Distribution of chlorophylls and other photosynthetic pigments

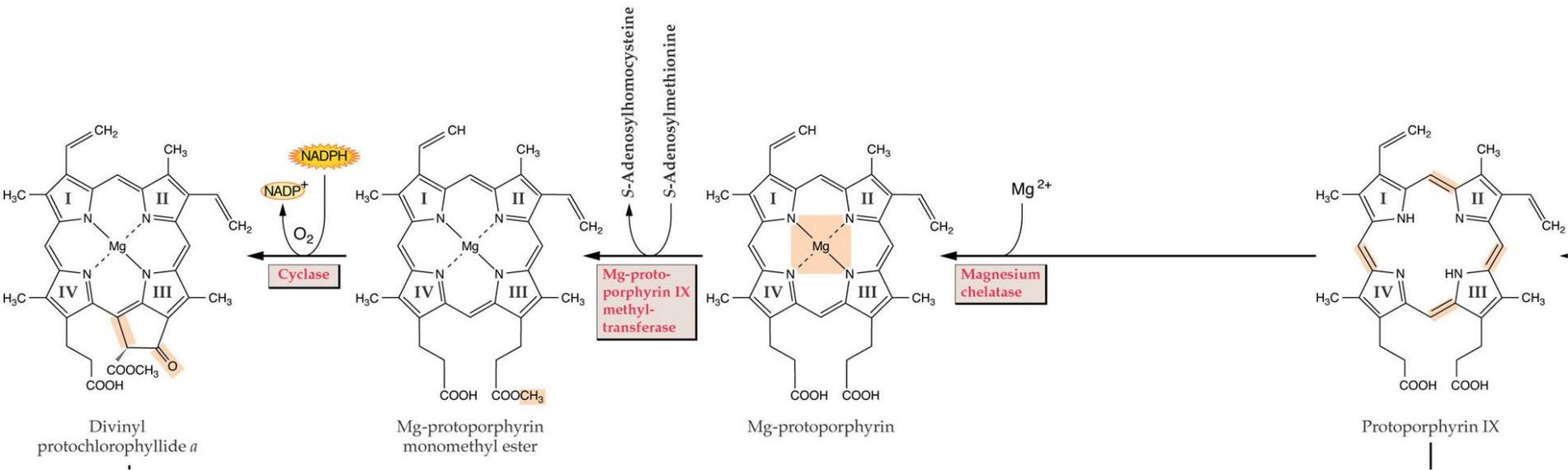
Organism	Chlorophylls				Bacteriochlorophylls						Carotenoids	Phycobiliproteins
	a	b	c	d	a	b	c	d	e	g		
<b>Eukaryotes</b>												
Mosses, ferns, seed plants	+	+	-	-							+	-
Green algae	+	+	-	-							+	-
Euglenoids	+	+	-	-							+	-
Diatoms	+	-	+	-							+	-
Dinoflagellates	+	-	+	-							+	-
Brown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

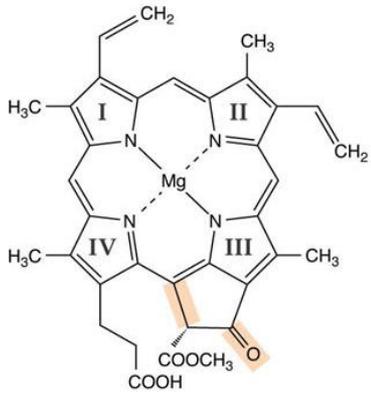
# Biosintesi della clorofilla



- Precursore della clorofilla e dei gruppi eme
- Deriva dal glutammato in piante e cianobatteri
- Reazioni successive (fino alla protoporfirina) comuni a piante e animali

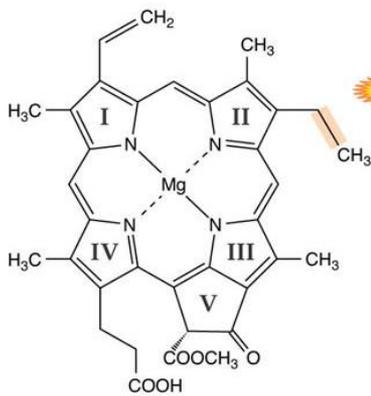




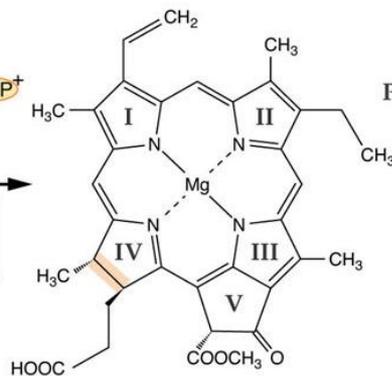
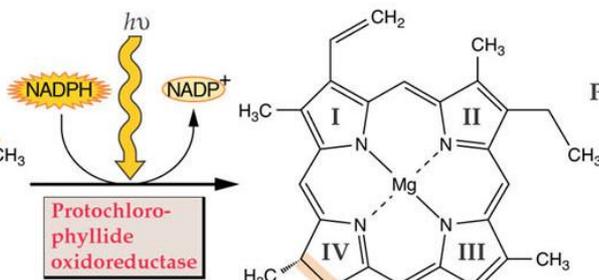


Divinyl  
protochlorophyllide *a*

8-Vinyl  
reductase



Monovinyl  
protochlorophyllide *a*



Chlorophyllide *a*



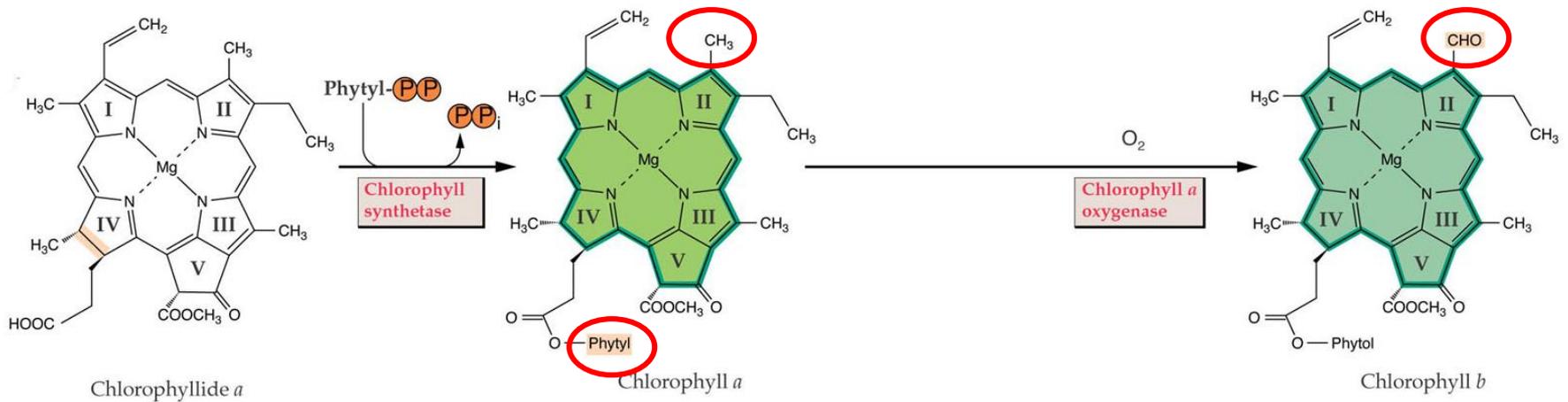
Normal seedlings  
grown in light

Etiolated seedlings  
grown in dark

## Protochlorofillide reductasi

Luce-dipendente nelle Angiosperme

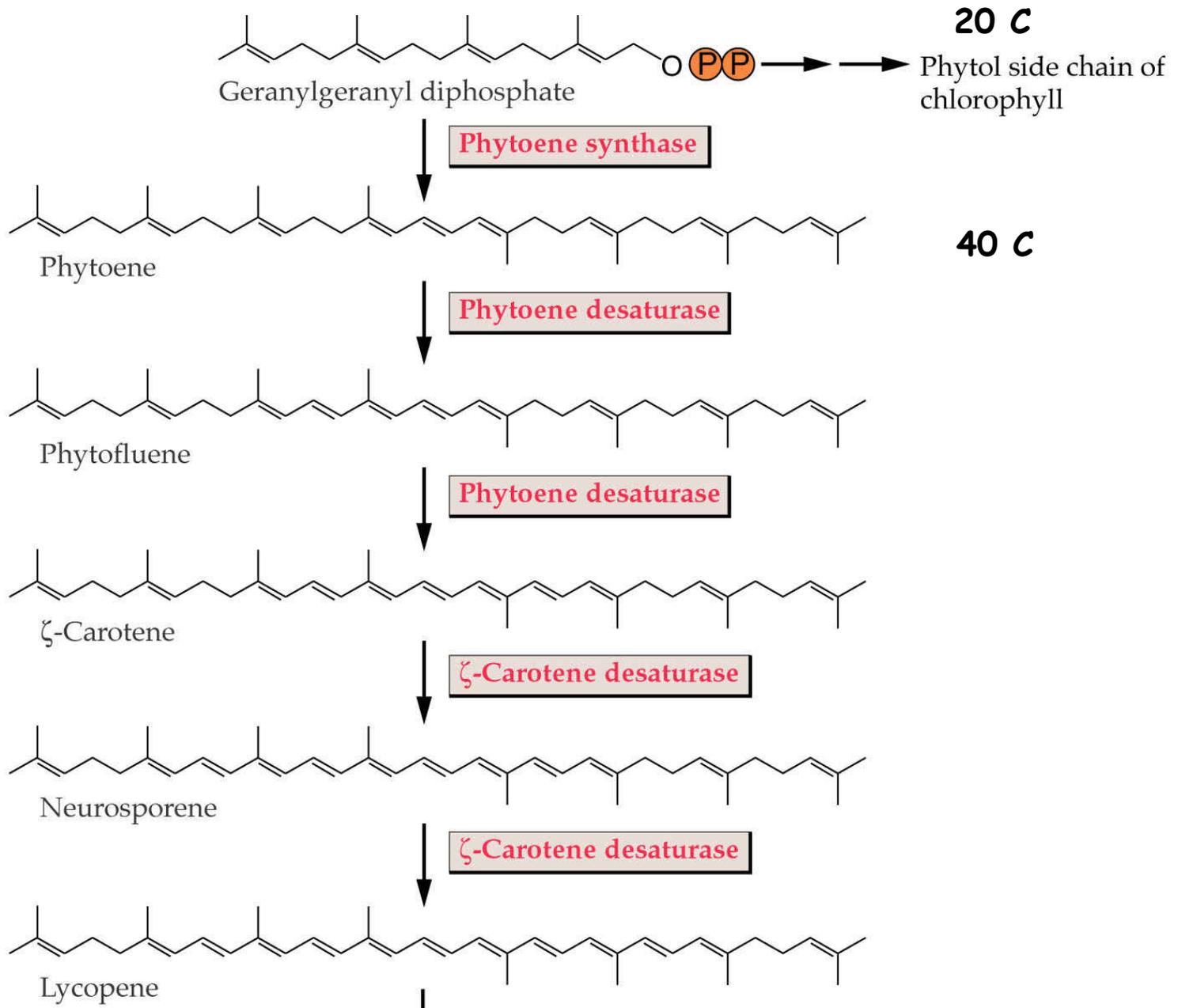
Indipendente dalla luce in Gimnosperme, alghe e batteri fotosintetici



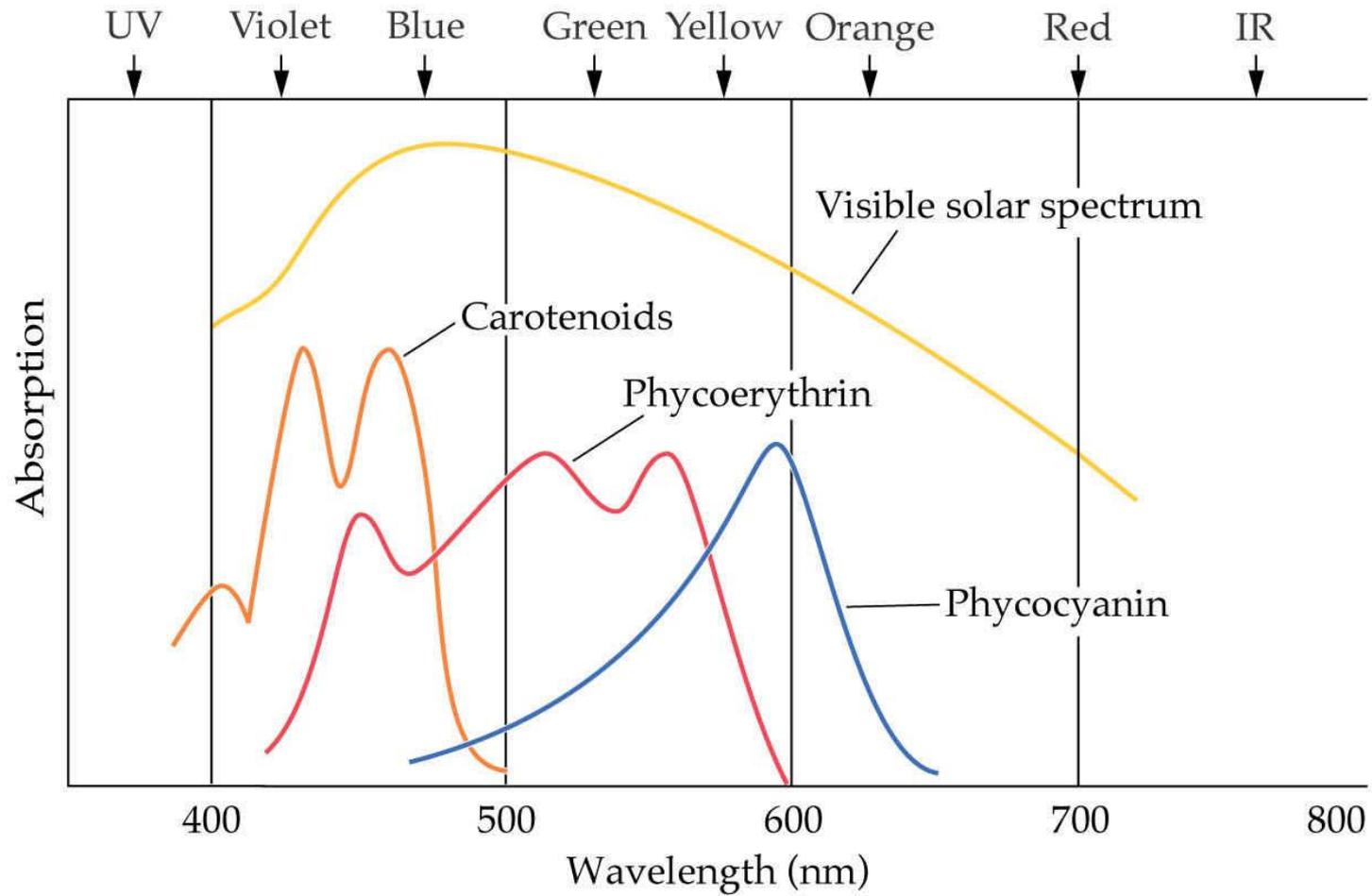
Esterificazione della catena di fitolo

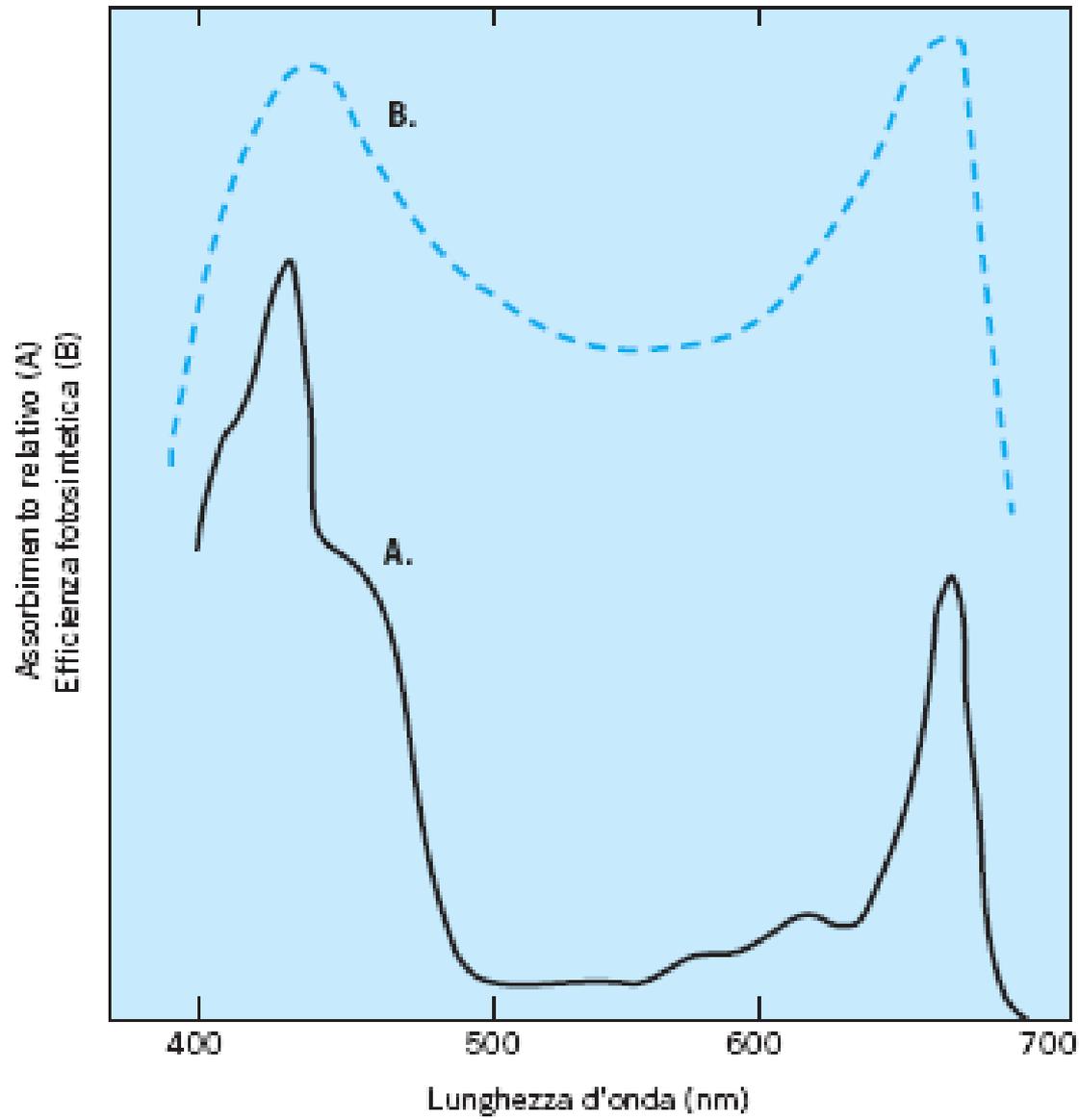
Chlb deriva da Chla attraverso l'azione di una ossigenasi che converte il metile a formile





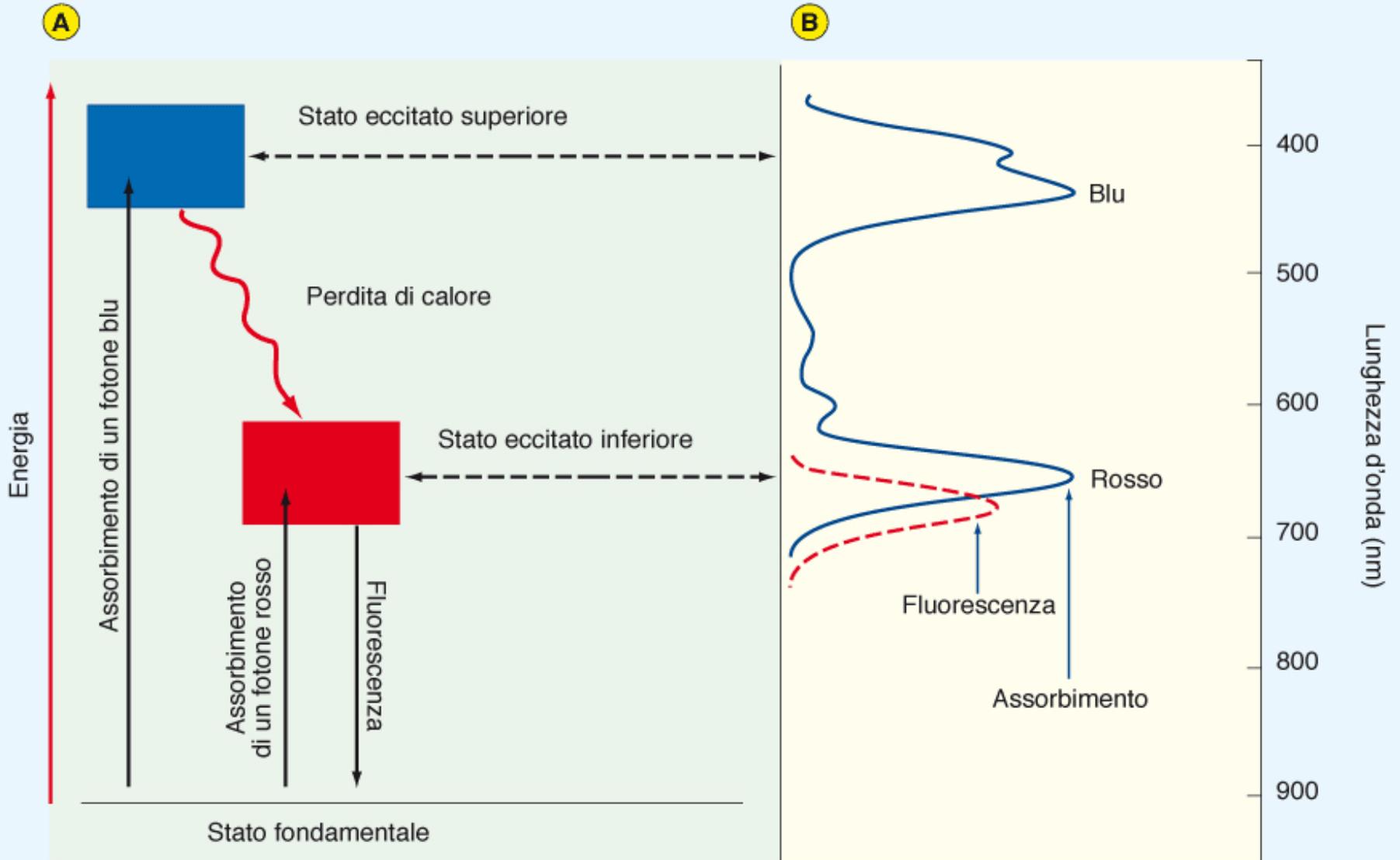






Spettro d'azione della fotosintesi nelle piante verdi

Assorbimento di luce da parte di un pigmento (clorofilla): evento fotofisico ( $10^{-15}$  s)



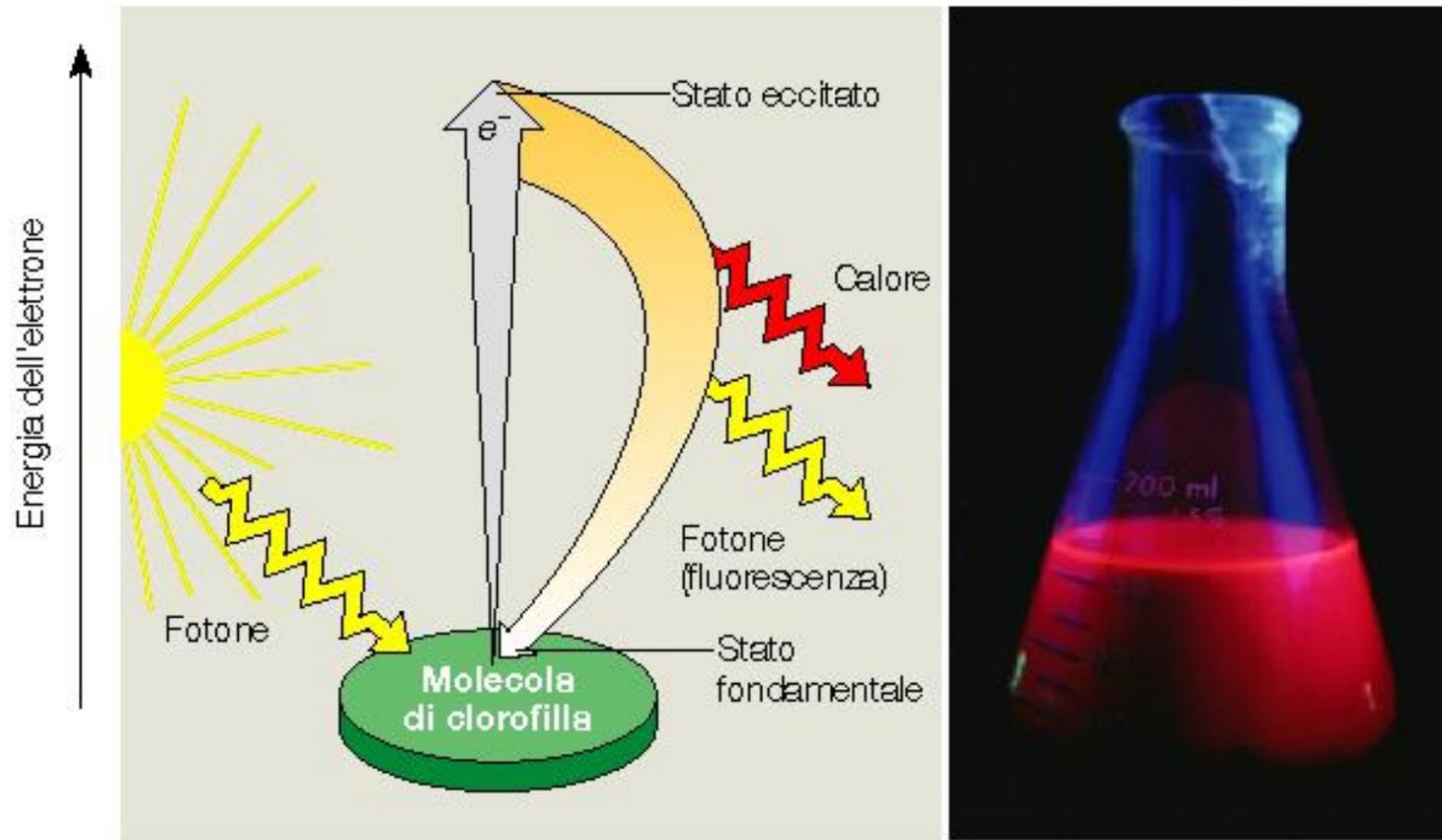
**Un elettrone eccitato può tornare allo stato fondamentale rilasciando energia in forme diverse:**

**Rilassamento:** l'energia viene rilasciata sotto forma di calore.

**Fluorescenza:** l'energia viene rilasciata con emissione di un fotone di lunghezza d'onda leggermente maggiore di quella assorbita ( $10^{-9}$  s)

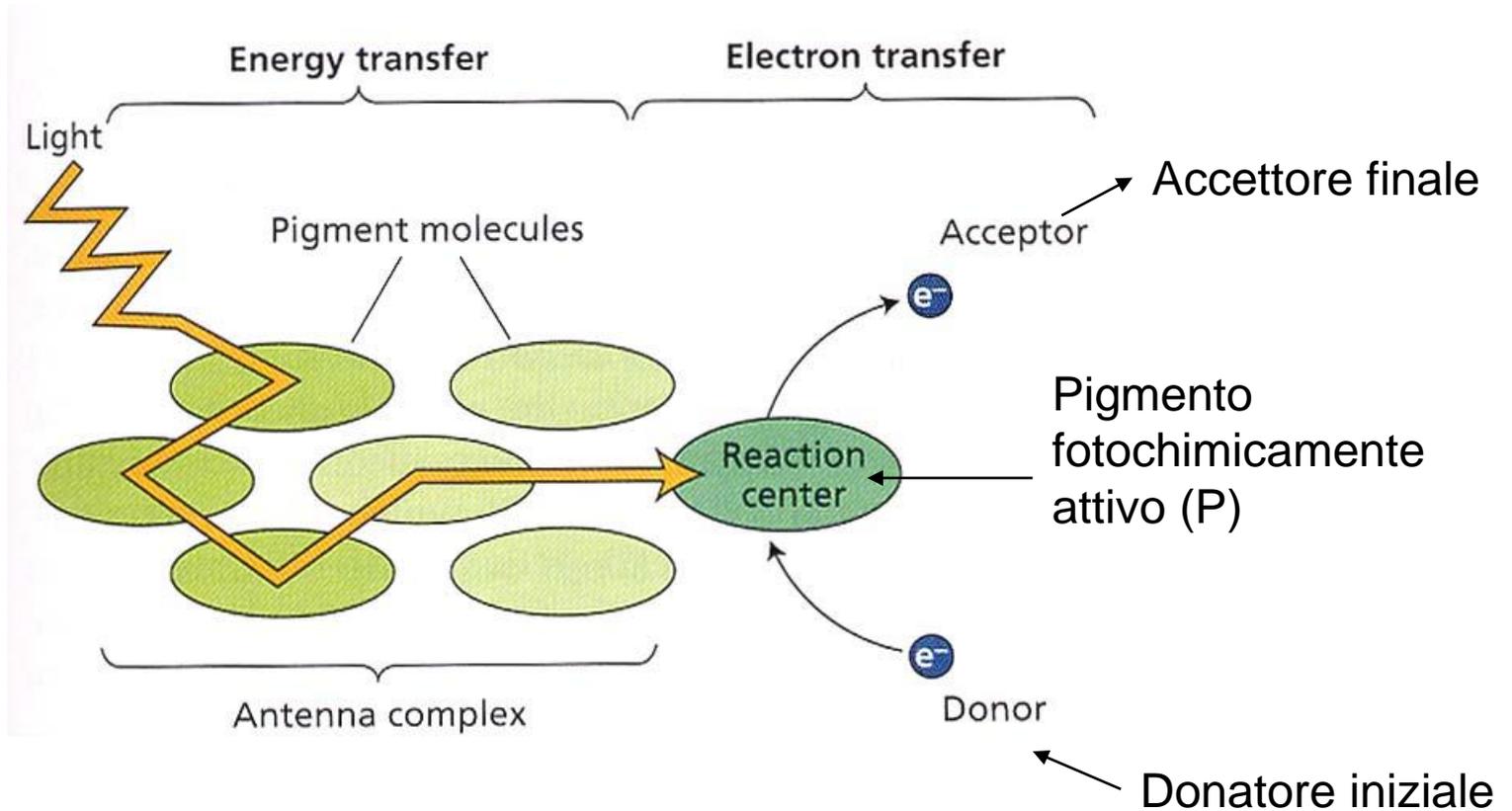
**Trasferimento di energia:** l'energia passa dalla molecola di pigmento eccitata ad un'altra molecola di pigmento che si trova in prossimità (risonanza). -> **nei pigmenti antenna**

**Reazione fotochimica:** il pigmento eccitato può perdere un elettrone che va a ridurre una molecola accettrice → conversione di energia luminosa in un prodotto chimico ( $10^{-12}$  s). Il pigmento rimane foto-ossidato e deve essere nuovamente ridotto da parte di un donatore di elettroni -> **solo in pigmenti fotochimicamente attivi (P)**



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

## La maggior parte dei pigmenti funzionano come un'antenna

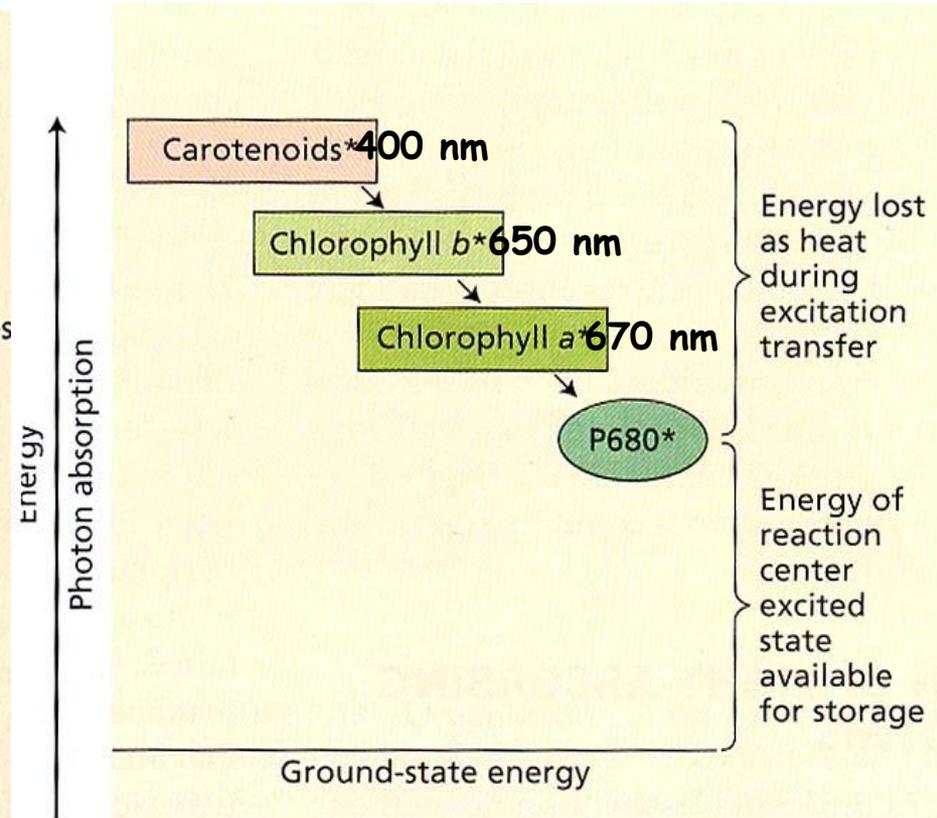
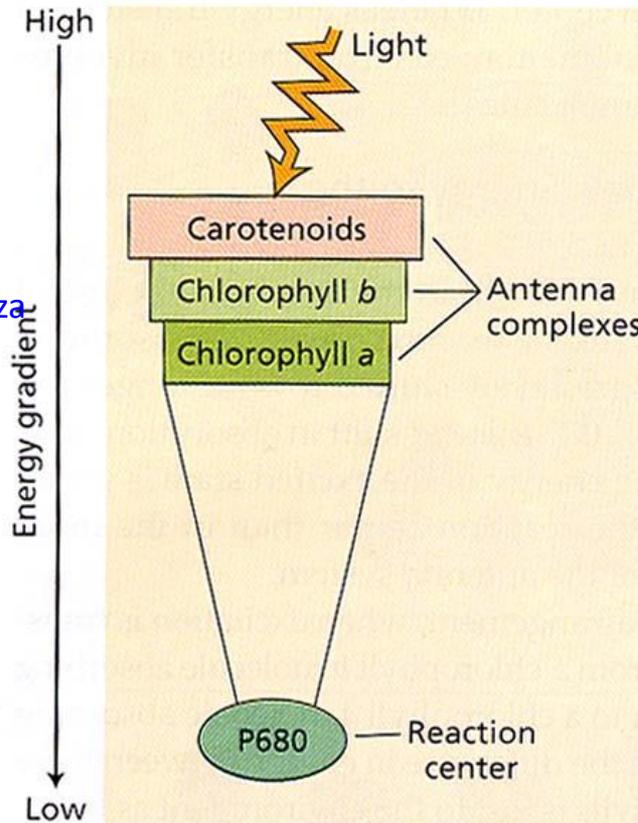


**Convogliano l'energia luminosa ai centri di reazione del PSII e del PSI**

# I sistemi antenna inviano l'energia ai centri di reazione

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

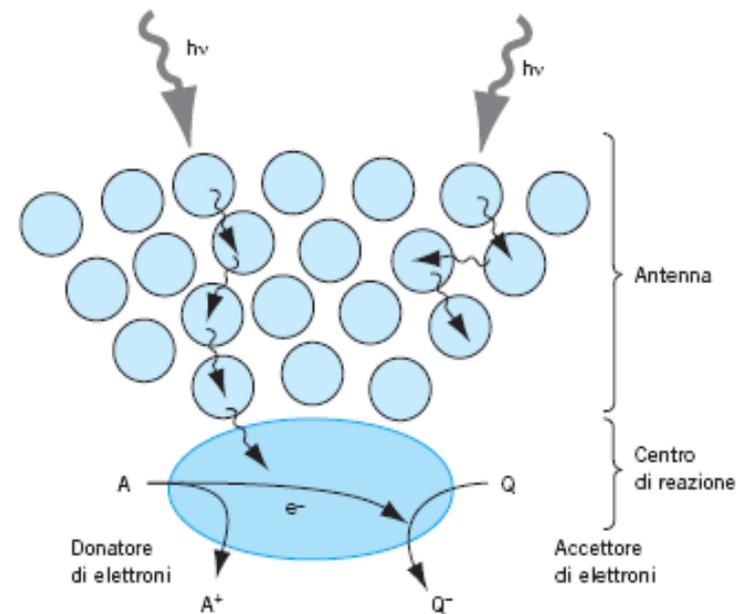
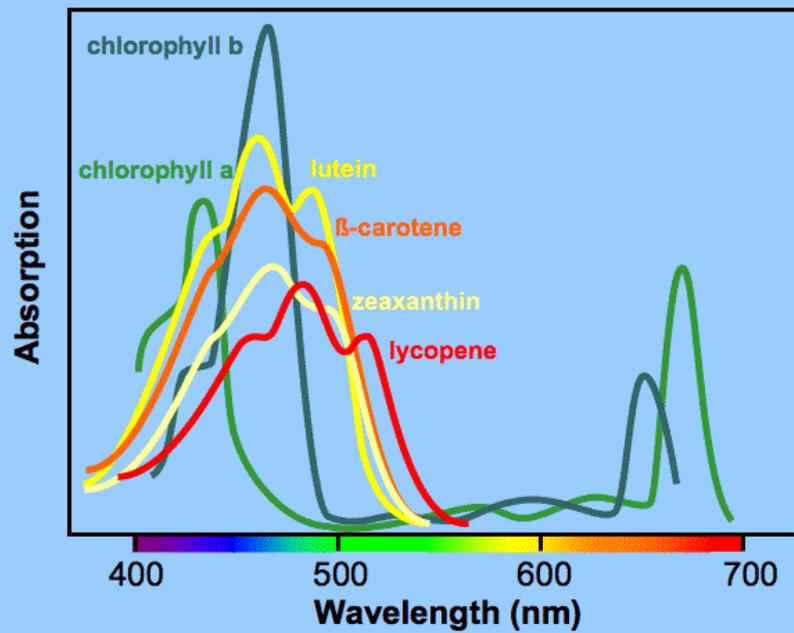
trasferimento di energia per risonanza



Gradiente energetico: trasferimento di energia verso il centro di reazione è energeticamente favorevole

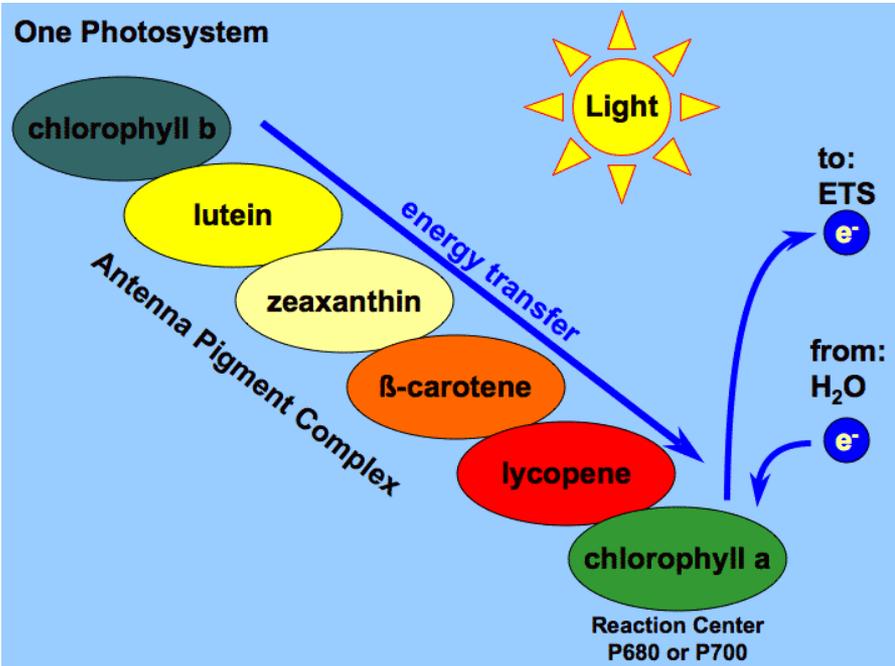
Il 95-99% dei fotoni assorbiti dai pigmenti antenna trovano la loro energia trasferita nel il centro di reazione → fotochimica

# The photosynthetic pigments absorb much of the spectrum



**FIGURA 4.4** Un fotosistema contiene l'antenna e il centro di reazione. Le molecole di clorofilla dell'antenna assorbono i fotoni incidenti e trasferiscono l'energia di eccitazione ai centri di reazione dove avviene la reazione fotochimica di ossido-riduzione.

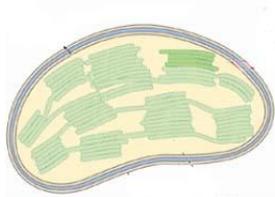
## One Photosystem



# Efficienza del sistema fotosintetico

**Resa quantica** =  $\Phi$  = n. prodotti fotochimici/n. fotoni assorbiti

**Numero quantico o richiesta quantica** = n. fotoni necessari per ottenere un dato prodotto



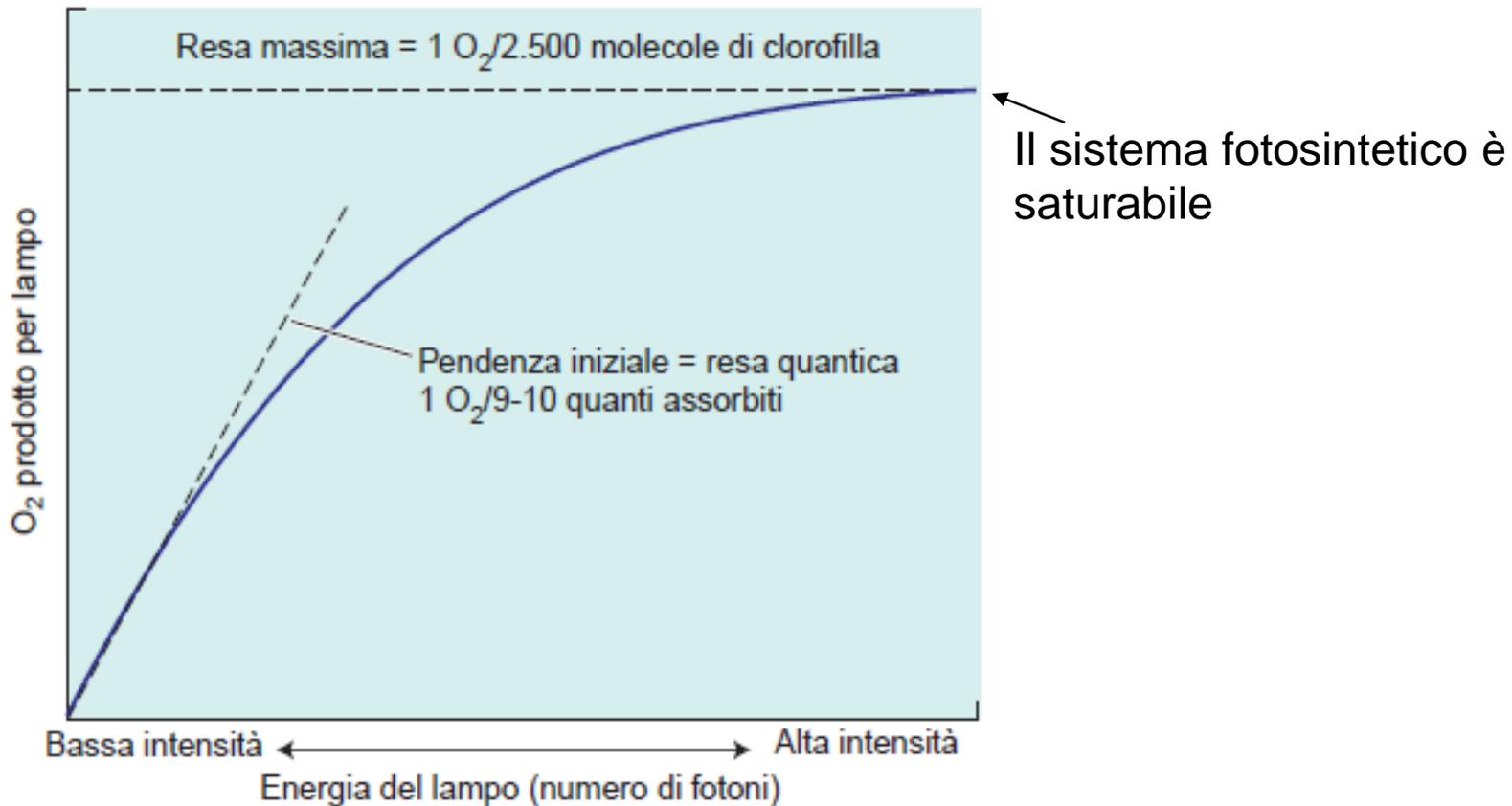
$$\Phi_{\text{fotochimica}} = 0.95$$

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

La resa quantica degli eventi fotochimici è pari a 0.95

Tuttavia, sono necessari circa 10 fotoni (cioè 10 quanta) per rilasciare 1 O<sub>2</sub> (o fissare 1 CO<sub>2</sub>)

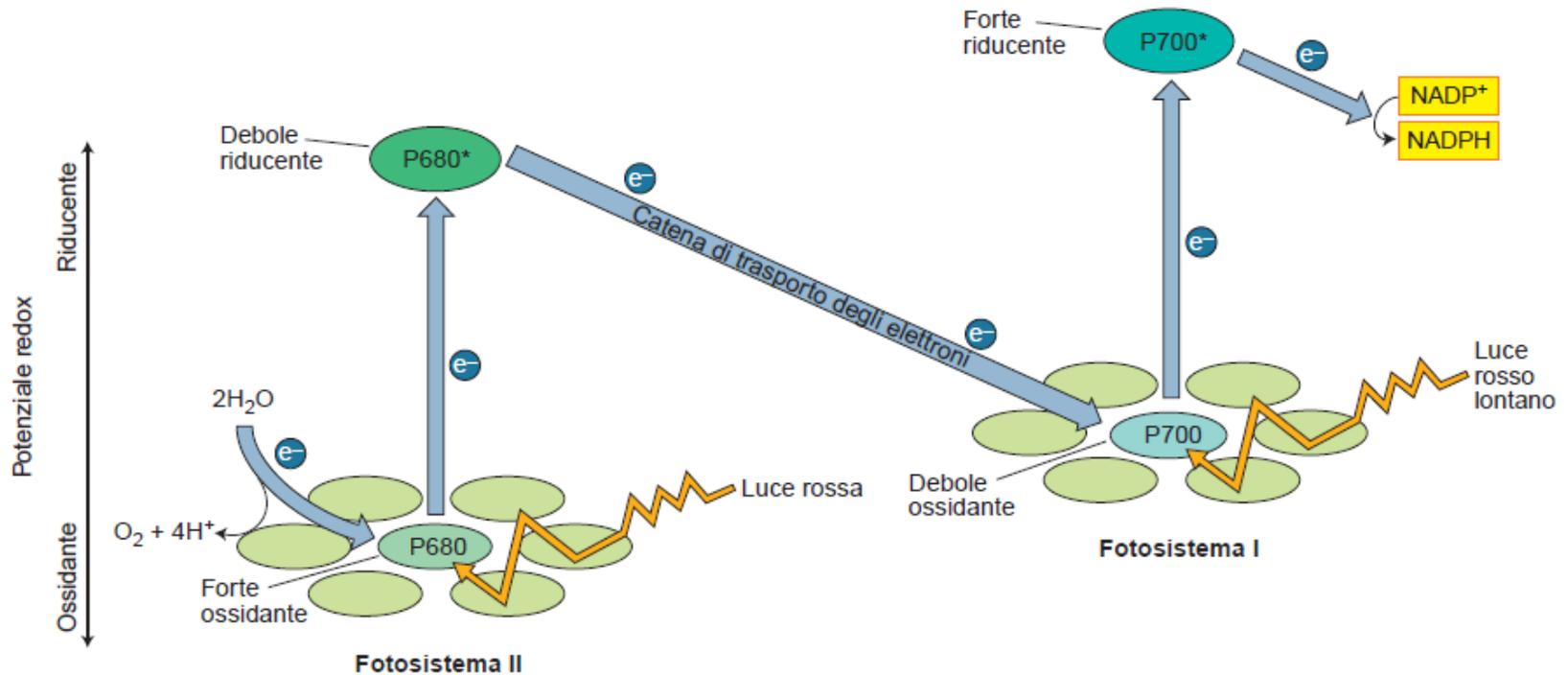
Quindi, la resa quantica della fase tilacoidale (= per la produzione di O<sub>2</sub>) è teoricamente pari a 0.1



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

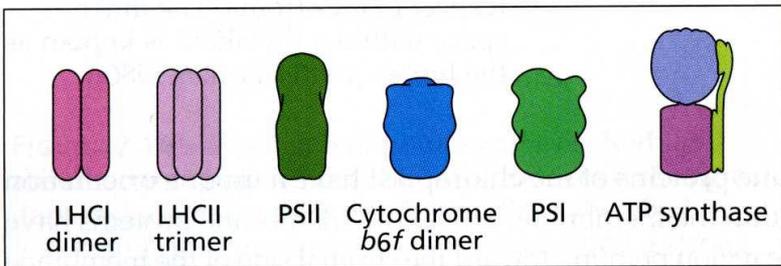
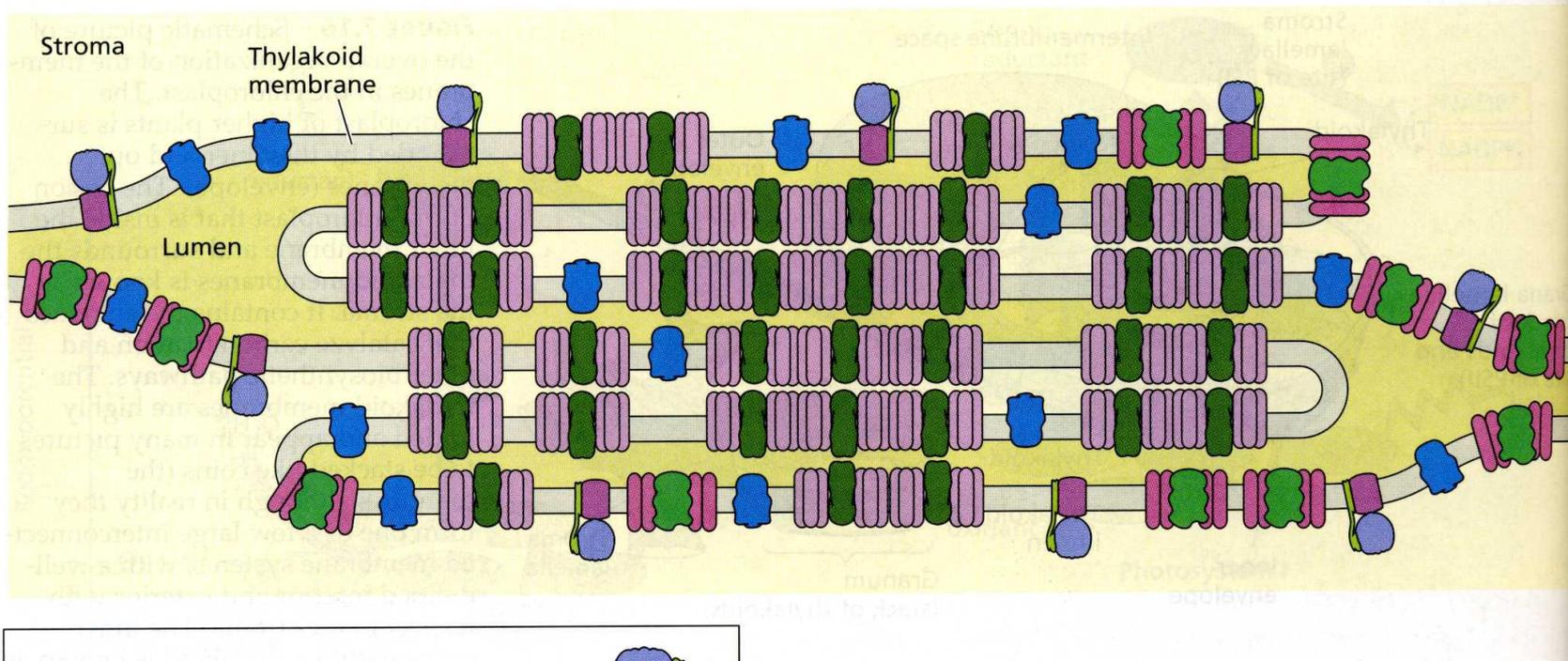
PS II: produce un forte ossidante (che ossida l'acqua) e un debole riducente che riduce PS I

PS I: produce un forte riducente (che produce NADPH) e un debole ossidante che ossida PS II



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

(A)



**Tabella 12.4** La distribuzione dei componenti fotosintetici nelle regioni della membrana del cloroplasto

Componente	Tilacoidi (%)	
	Impilati	Esposti allo stroma
PSII	85	15
PSI	10	90
Complesso del citocromo $b_6f$	50	50
LHC-II	90	10
ATP sintasi	0	100
Plastocianina <sup>a</sup>	40	60

I due eventi fotochimici sono separati spazialmente

<sup>a</sup> Le percentuali indicano la distribuzione relativa di ciascun componente, impilato o esposto allo stroma, tranne nel caso della plastocianina, per la quale la localizzazione si riferisce al lume della rispettiva regione della membrana.

**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

**Principali complessi proteici dei tilacoidi,  
con orientamento vettoriale definito!!!**

**FOTOSISTEMA II**

**CITOCROMO  $b_6f$**

**FOTOSISTEMA I**

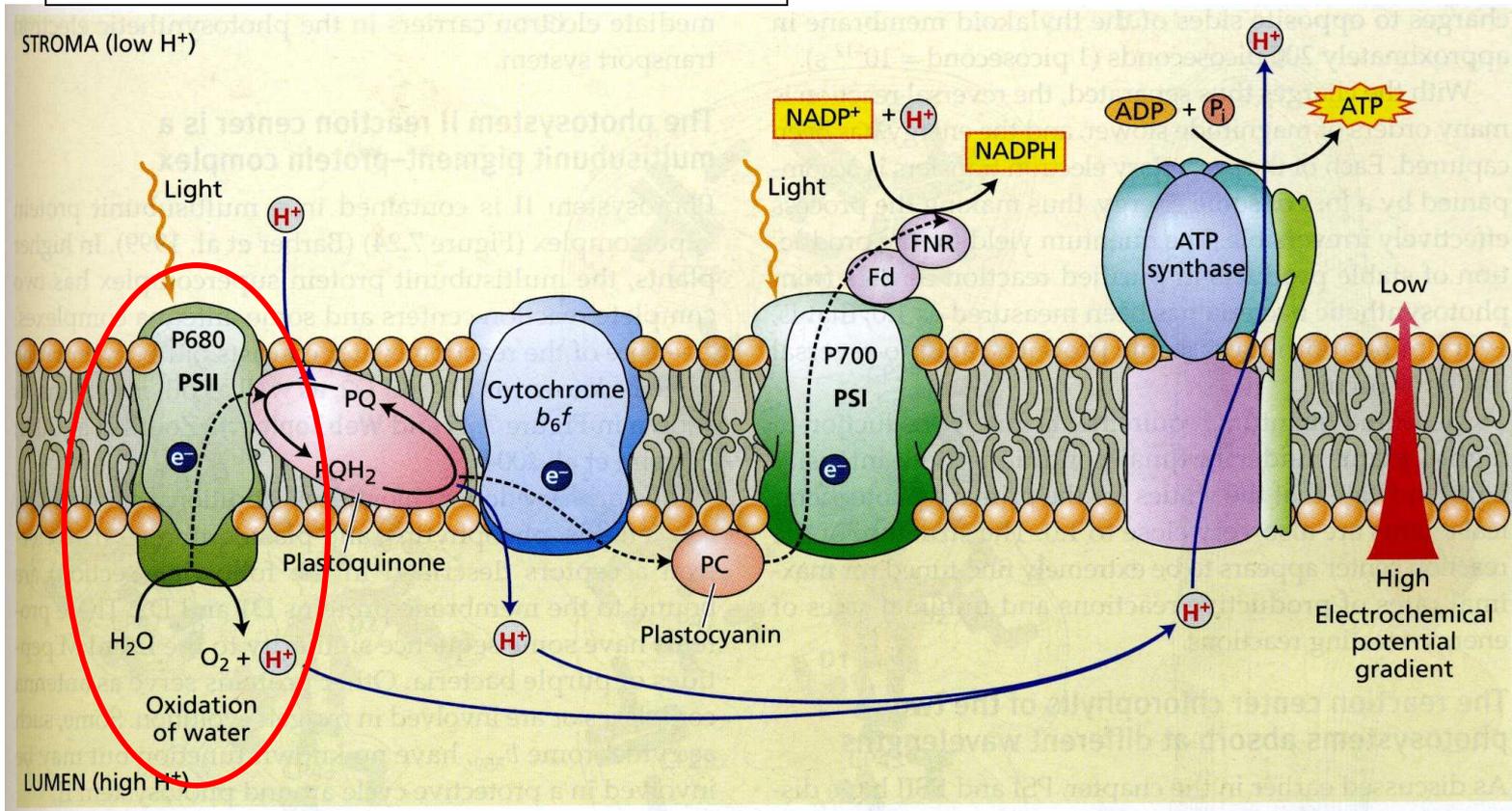
**ATP SINTASI**

**Trasportatori diffusibili**

**Plastochinone**

**Plastocianina**

**Ferredossina**



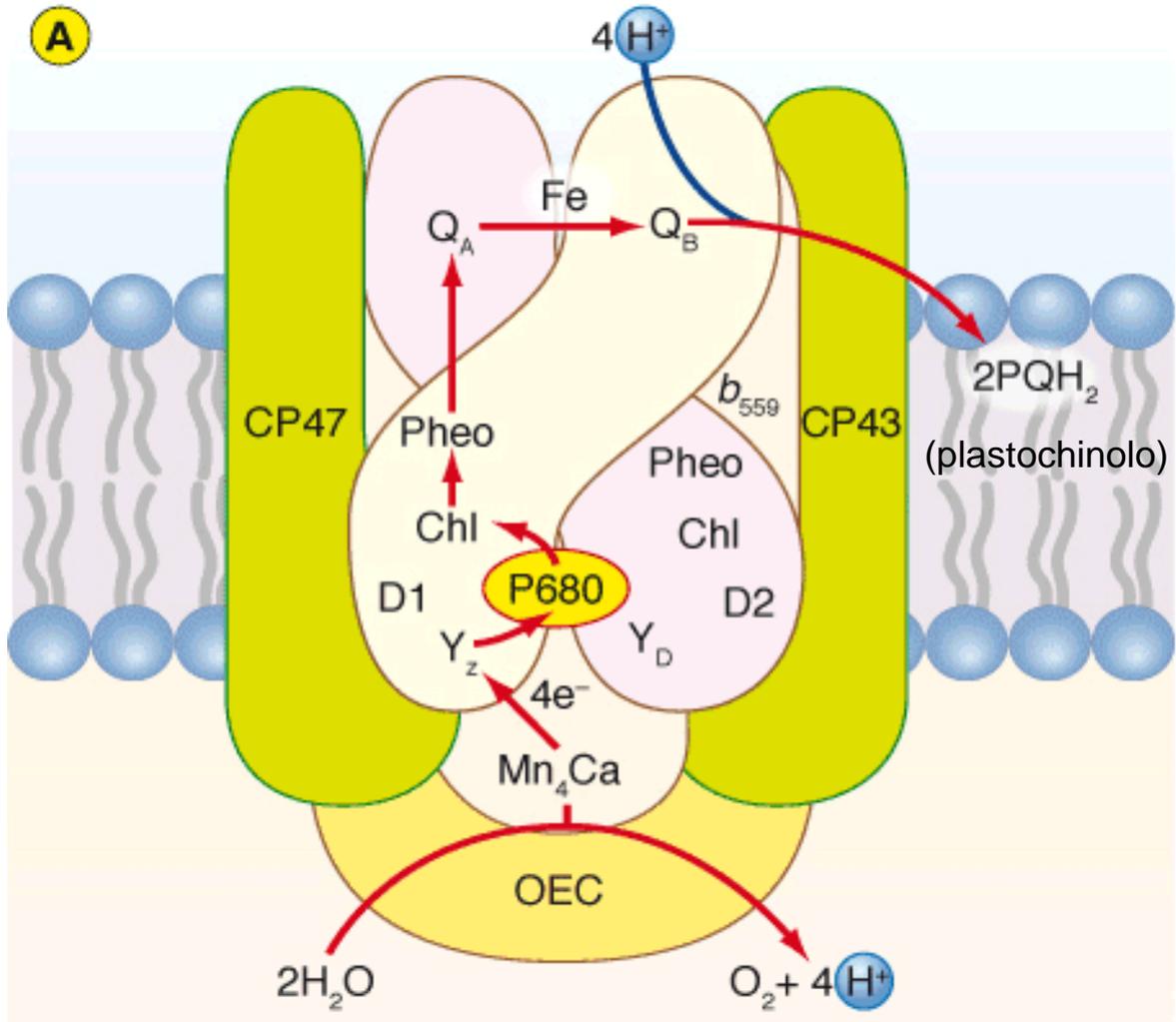
# Fotosistema II: 20 proteine (codificate da geni nucleari o plastidiali) e pigmenti associati

**TABLE 12.2** Protein subunits of the plant PSII core complex. Most of the smaller and more peripheral subunits are not included.

Protein	Gene	Location of gene <sup>b</sup>	Mol. mass (kDa)	Function
<b>Hydrophobic subunits</b>				
D1	<i>psbA</i>	Chloroplast	32	Reaction center protein
D2	<i>psbD</i>	Chloroplast	34	Reaction center protein
CP47	<i>psbB</i>	Chloroplast	51	Core antenna
CP43	<i>psbC</i>	Chloroplast	43	Core antenna
Cyt. <i>b</i> -559 $\alpha$ Subunit	<i>psbE</i>	Chloroplast	9	Unknown
Cyt. <i>b</i> -559 $\beta$ Subunit	<i>psbF</i>	Chloroplast	4	Unknown
PsbH	<i>psbH</i>	Chloroplast	10	Unknown
PsbI	<i>psbI</i>	Chloroplast	4.8	Assembly
<b>Hydrophilic subunits</b>				
33 kDa	<i>psbO</i>	Nucleus	33	O <sub>2</sub> evolution
23 kDa	<i>psbP</i>	Nucleus	23	O <sub>2</sub> evolution
17 kDa	<i>psbQ</i>	Nucleus	17	O <sub>2</sub> evolution

PSII: composto da: core, sistema dei complessi antenna (LHCII), lipidi di membrana

**Nucleo centrale del PSII (core):** presente come dimero



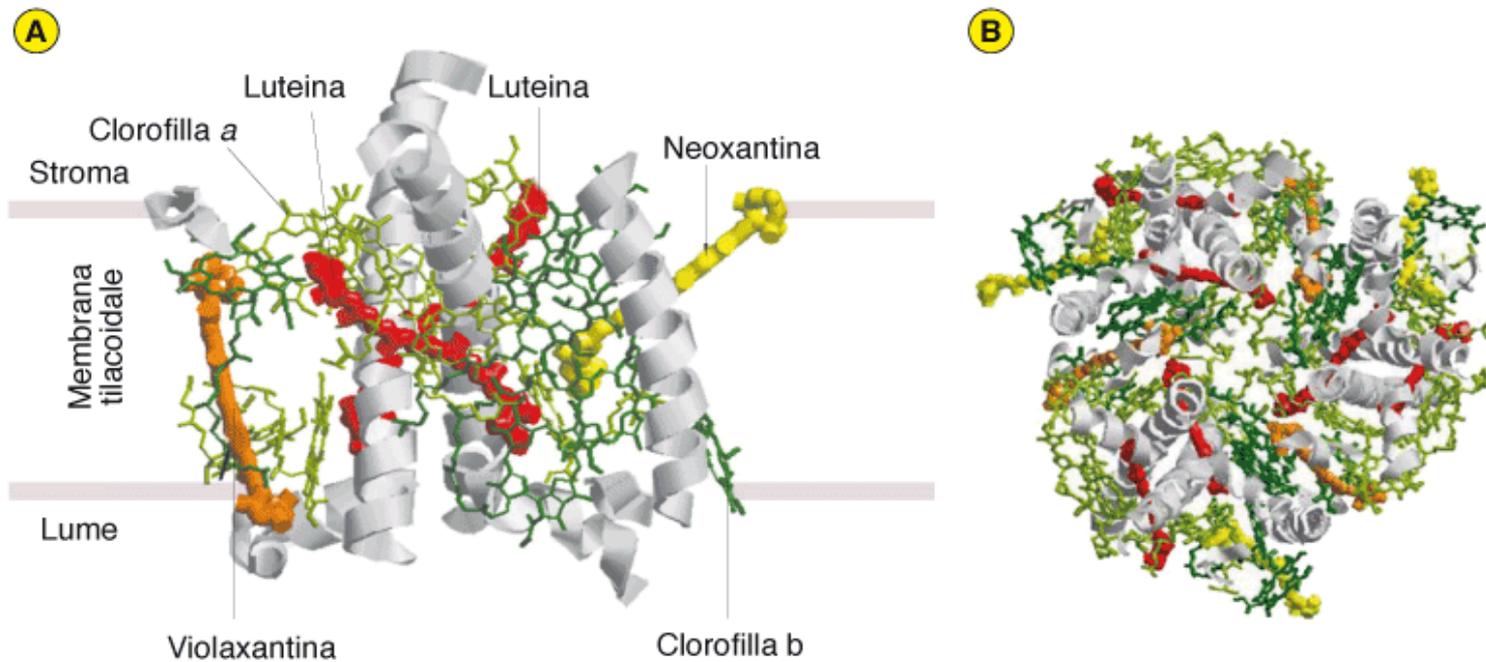
- Proteine omologhe del centro di reazione : D1, D2
- 2 Complessi antenna
- polipeptidi minori

OEC= complesso  
evolvente ossigeno  
+  
 $Mn_4Ca$

**LHCII** rappresenta più del 50% delle proteine della membrana tilacoidale

Nei tilacoidi è presente come trimero, e generalmente a ciascun dimero di PSII si associano 8 trimeri di LHCII

Ciascun monomero con tre eliche transmembrana, che lega 14 chl<sub>a</sub>, 4 xantofille e varie chl<sub>b</sub>

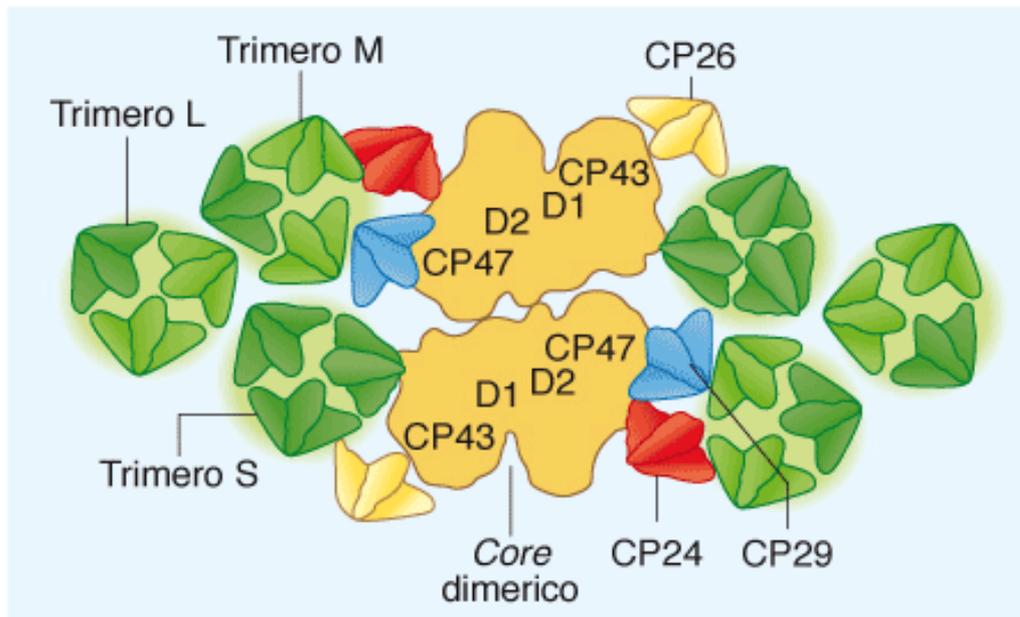


**Figura 4.15A-B** • (A) Immagine ad alta risoluzione della struttura di un monomero dell'LHCII mostrante le tre eliche della proteina che attraversano la membrana tilacoidale e le molecole di clorofilla *a*, clorofilla *b* e carotenoidi legate nel complesso. (B) Struttura di un trimero dell'LHCII.

Oltre ai trimeri (che compongono il LHCII), vi sono **complessi minori monomerici**: CP24, CP26, CP29

Monomeri con struttura simile al monomero LHCII. Legano clorofille e xantofille.

Per ciascun dimero di PSII è presente una coppia di ciascun monomero.



**Figura 4.16** ● Rappresentazione schematica dell'organizzazione del PSII mostrante la collocazione, attorno al core dimerico, dei complessi antenna monomerici CP24, CP26 e CP29 e dei trimeri dell'LHCII diversi per composizione e forza di legame con il resto del fotosistema (trimeri S = *strongly bound*, formati da subunità proteiche lhcb1 e lhcb2; trimeri M = *moderate bound* e L = *light bound* contenenti anche la subunità lhcb3).

Disposizione e caratteristiche dei complessi antenna periferici importanti per:

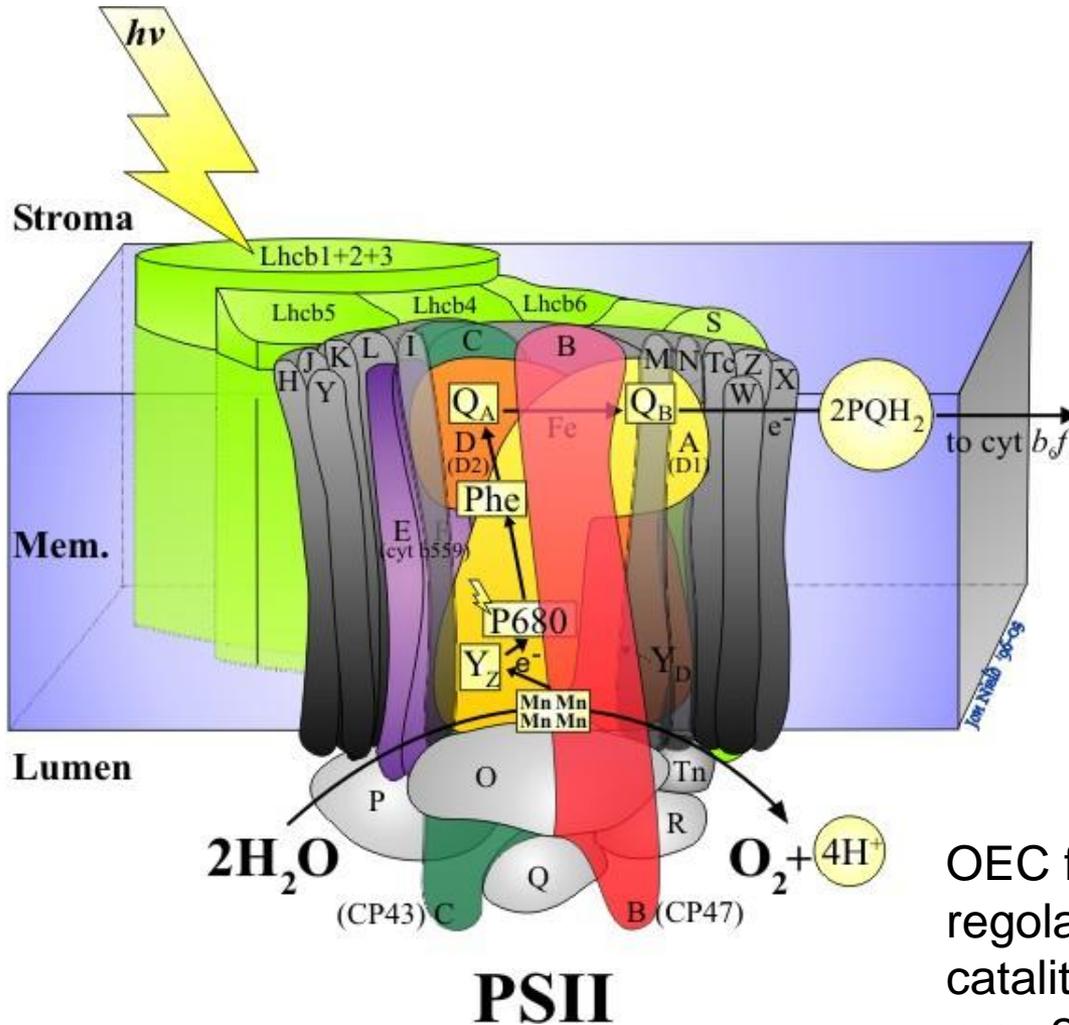
- trasferimento energia
- meccanismi di fotoprotezione

In sintesi,  
complessi antenna periferici:

- LHCII (trimeri S, M, L)
- Complessi minori monomerici (CP24, CP26, CP29)

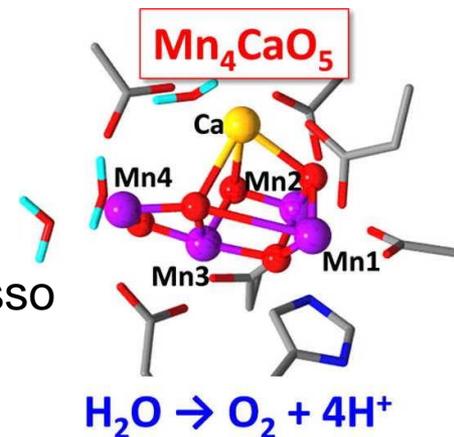
Il PS-II funziona come un'acqua-plastoquinone ossidoreduttasi dipendente dalla luce

L'ossidazione dell'acqua coinvolge una complessa serie di reazioni operate dal complesso evolvente ossigeno (OEC), associato al PSII e affacciato sul lume tilacoidale

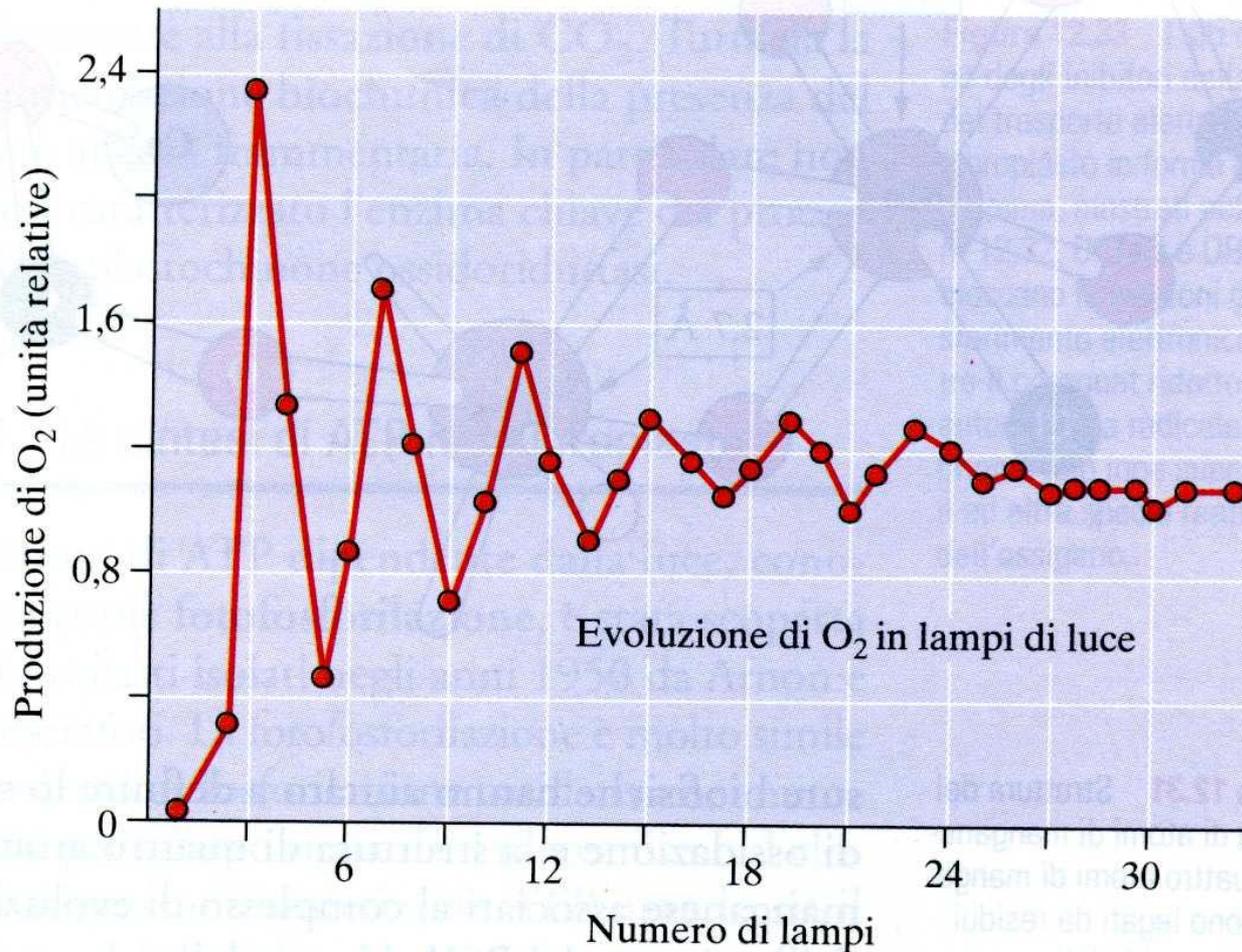


P680 non riceve elettroni direttamente dall'acqua, ma da un residuo di tirosina (Tyr161) della proteina D1, che a sua volta riceve elettroni da OEC.

Come funziona OEC?



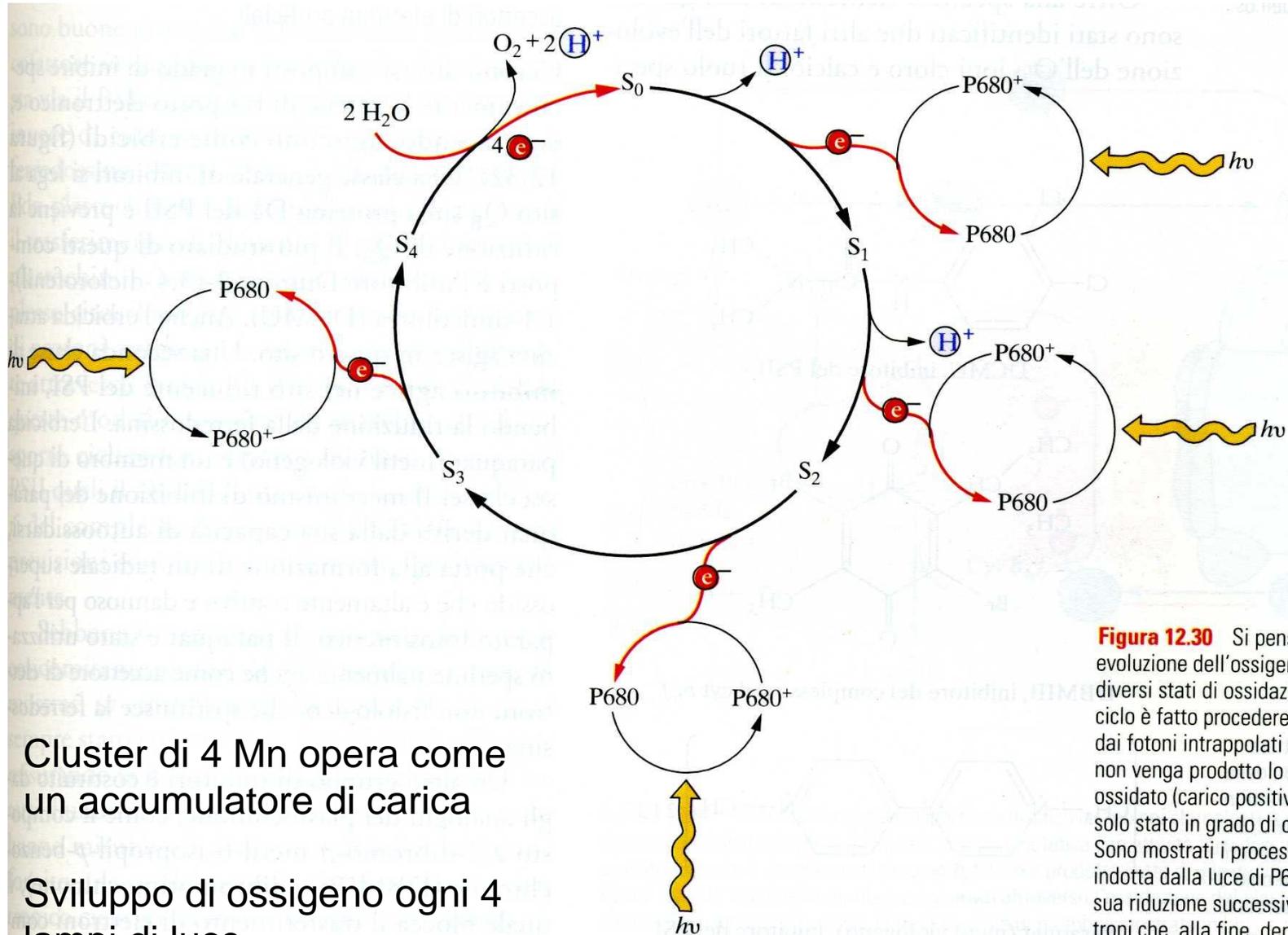
OEC fatto da calotta regolatoria + complesso catalitico Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub> con 2 Cl<sup>-</sup>



**Figura 12.29** L'evoluzione di O<sub>2</sub> in seguito a lampi di luce. Viene mostrato l'andamento dell'evoluzione dell'ossigeno in seguito a una serie di brevi lampi di luce. La quantità massima di ossigeno è prodotta al terzo lampo, dopo di che si osserva un picco periodico dopo ogni quarto lampo. Il rendimento di ogni lampo si abbassa a un valore di stato stazionario dopo circa 20 lampi.

## Modello degli stati S

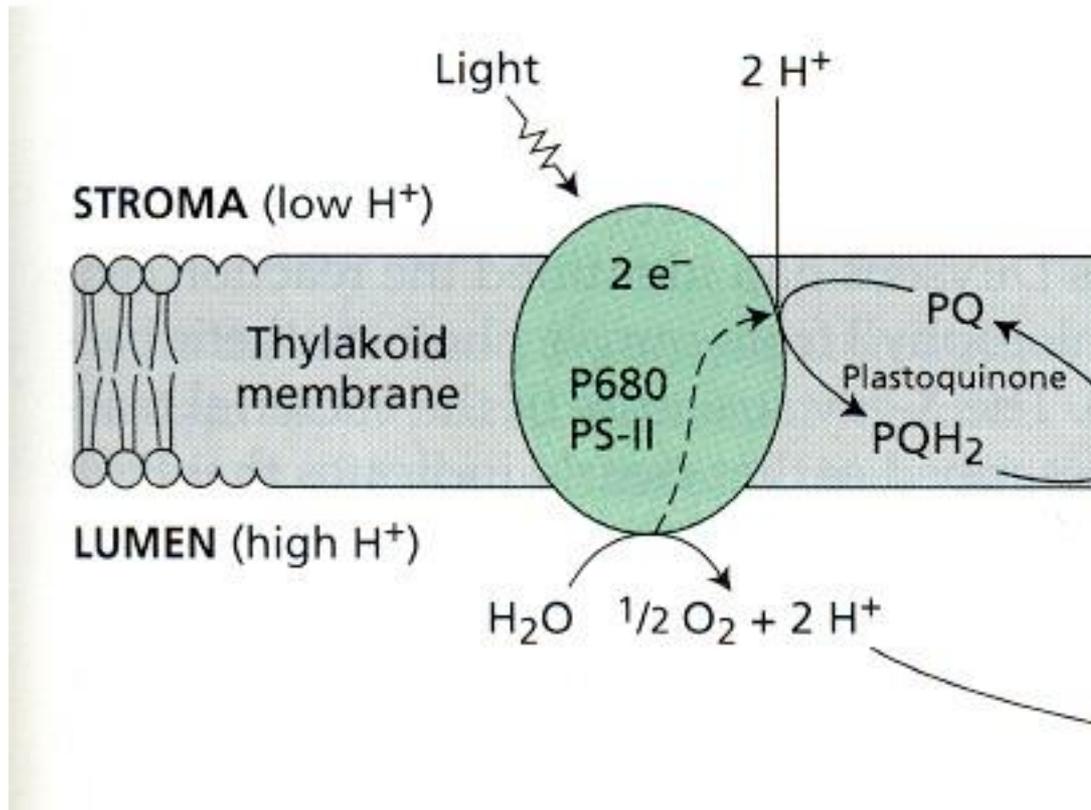
Ogni reazione fotochimica ( $e^-$  verso il  $P680^+$ ) fa avanzare l'OEC da uno stato di ossidazione all'altro



Cluster di 4 Mn opera come un accumulatore di carica

Sviluppo di ossigeno ogni 4 lampi di luce

**Figura 12.30** Si pensa che l'apparato di evoluzione dell'ossigeno esista in cinque diversi stati di ossidazione (da S<sub>0</sub> a S<sub>4</sub>). Il ciclo è fatto procedere sequenzialmente dai fotoni intrappolati dal PSII fino a che non venga prodotto lo stato S<sub>4</sub> altamente ossidato (carico positivamente). S<sub>4</sub> è il solo stato in grado di ossidare l'acqua. Sono mostrati i processi di ossidazione indotta dalla luce di P680 e quello della sua riduzione successiva da parte di elettroni che, alla fine, derivano dall'acqua.



I protoni rilasciati a seguito dell'ossidazione dell' $\text{H}_2\text{O}$  si accumulano nel lume

