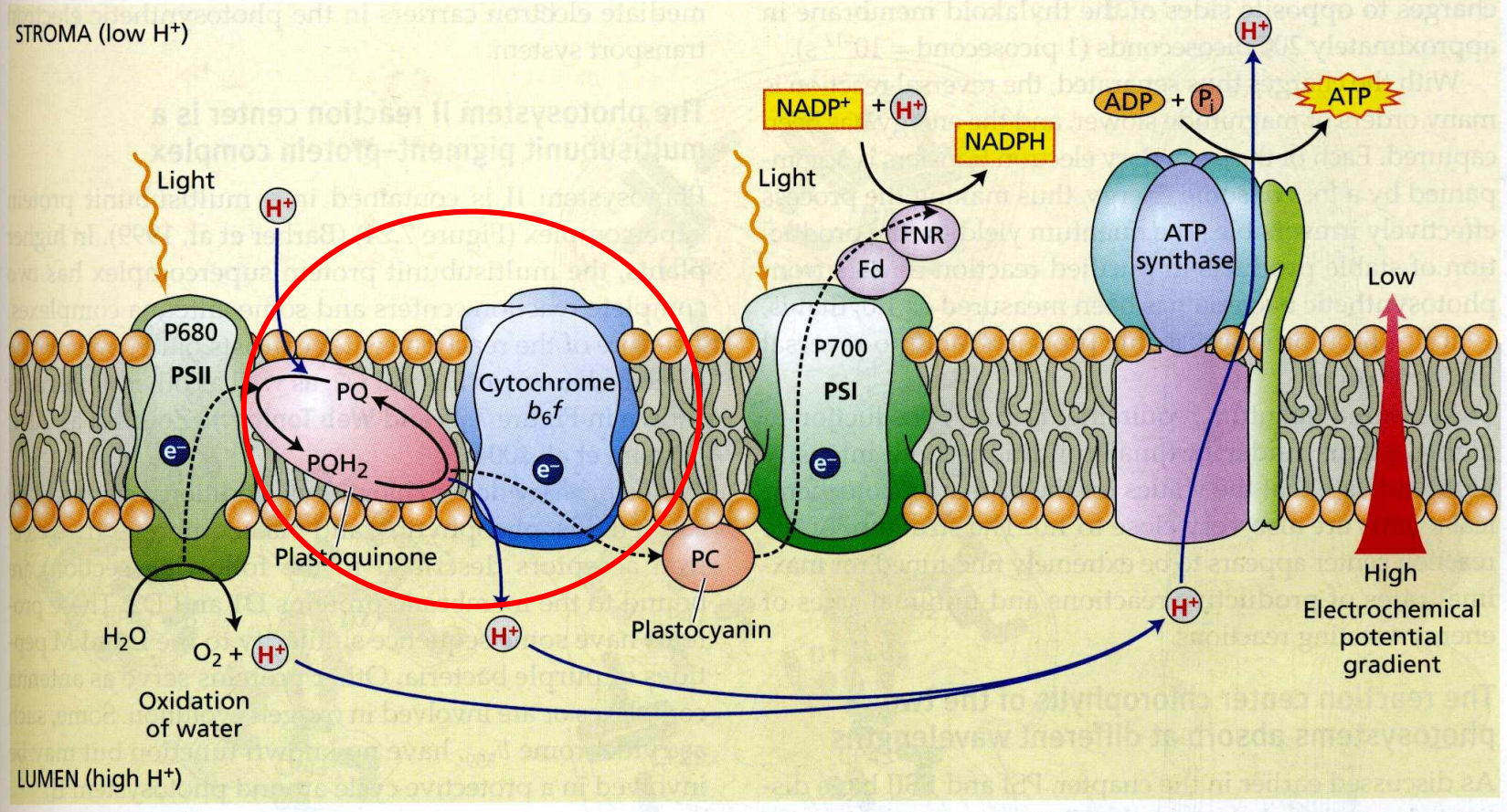
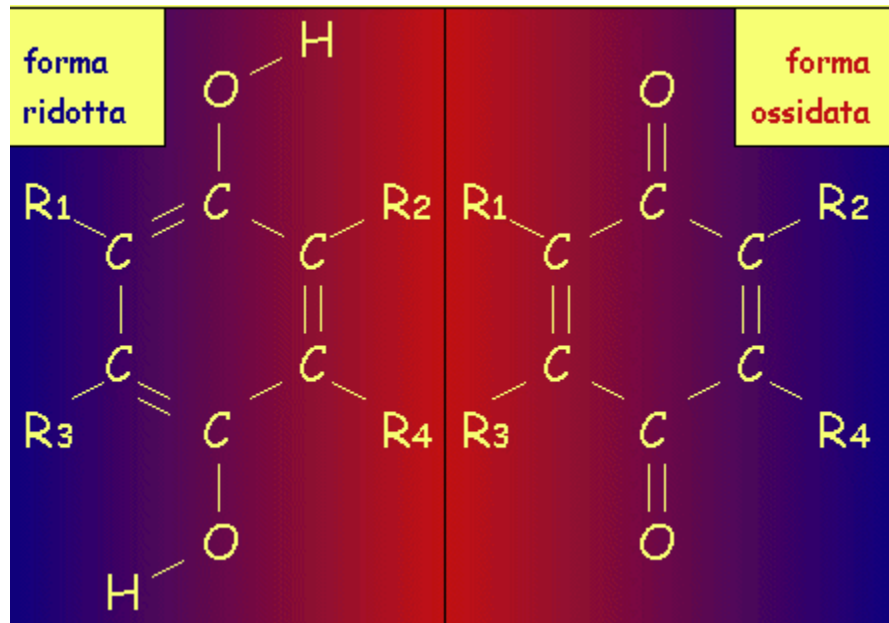


STROMA (low H^+)



LUMEN (high H^+)



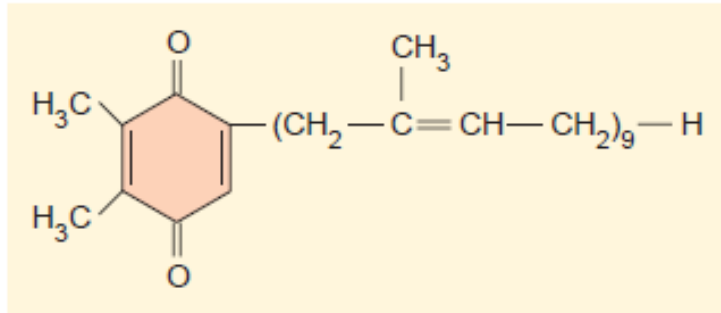
Chinoni

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.

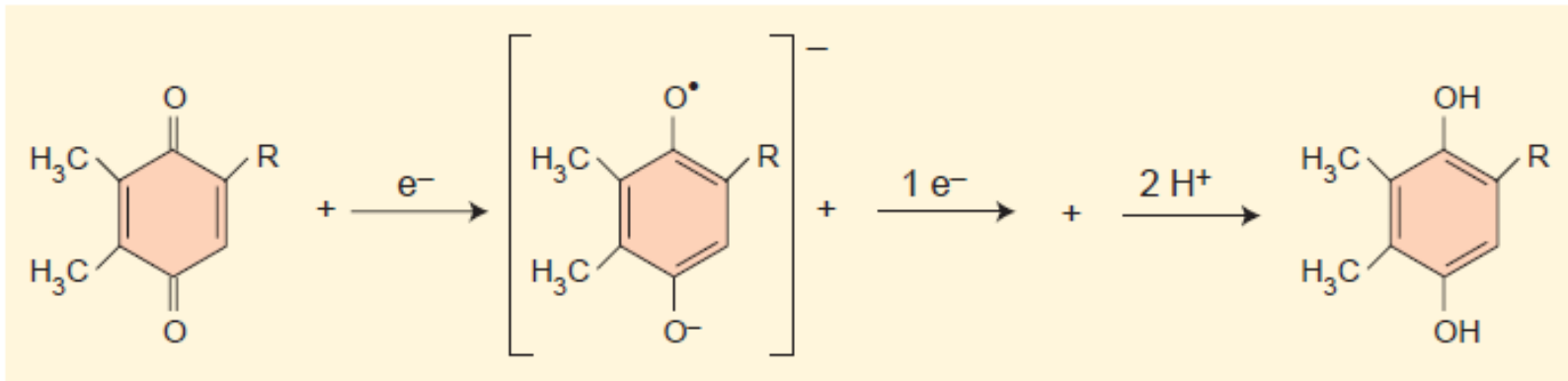
Nella forma ossidata l'anello presenta due gruppi chetonici **C=O**.

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 → plastochinone → citocromo b_6f

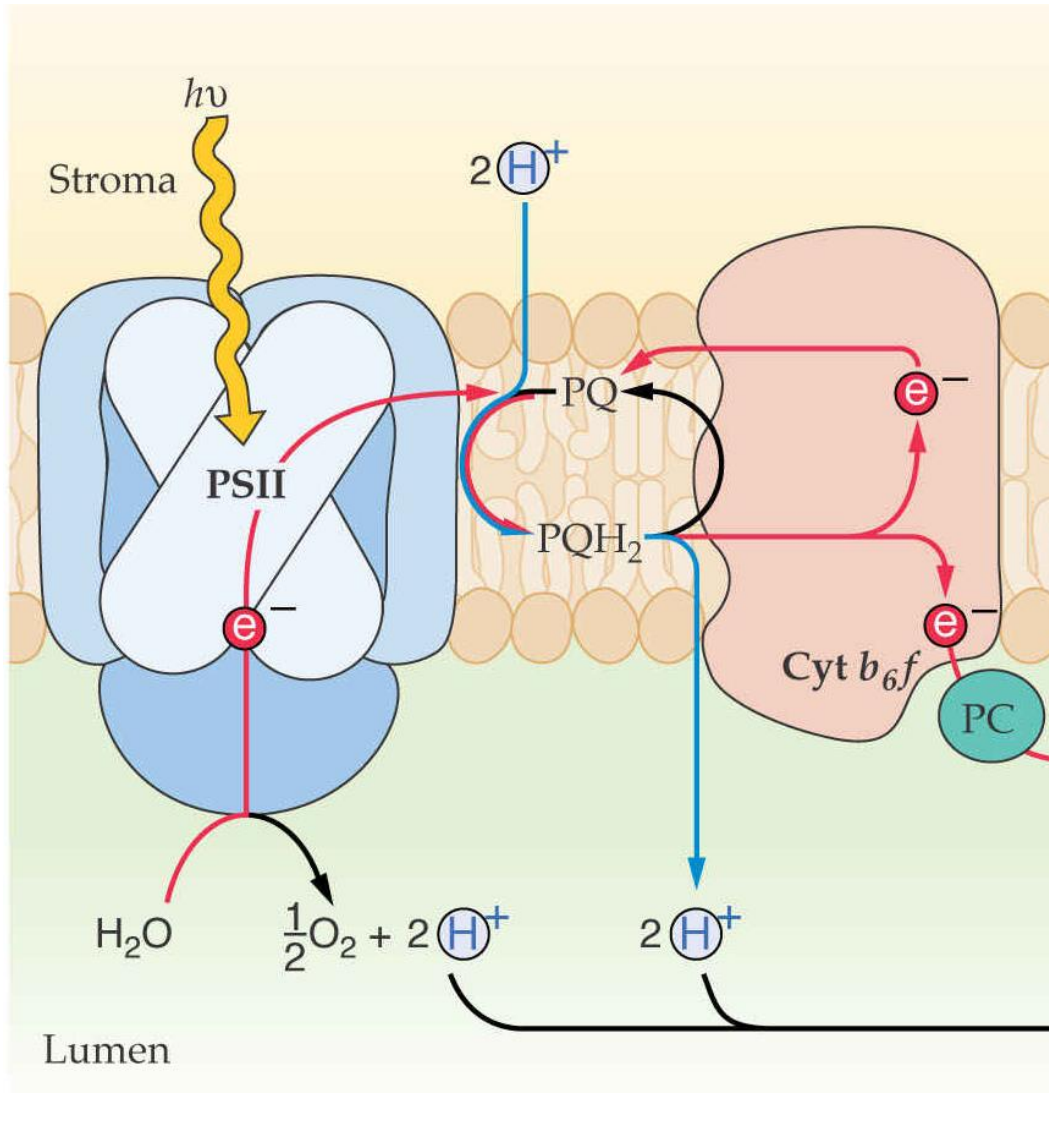
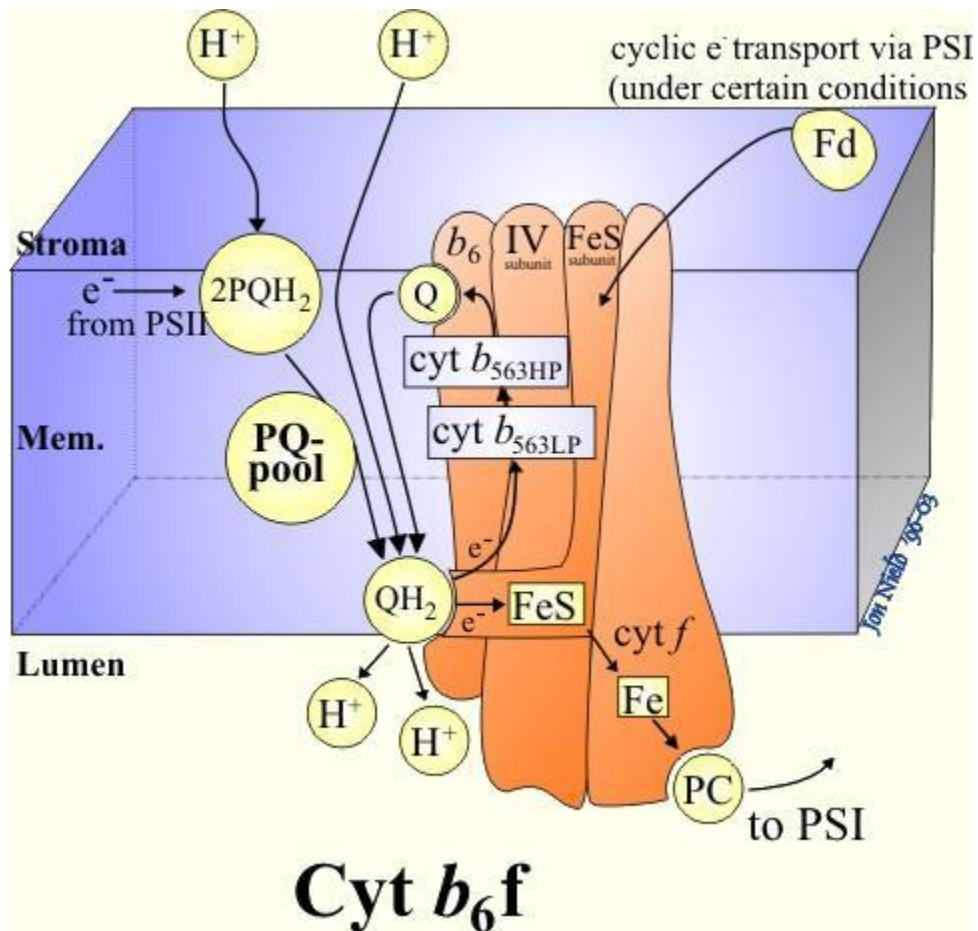


Tabella 12.7 Le subunità polipeptidiche del complesso citocromo b_6f

<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 dimerico

Ogni dimerico
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

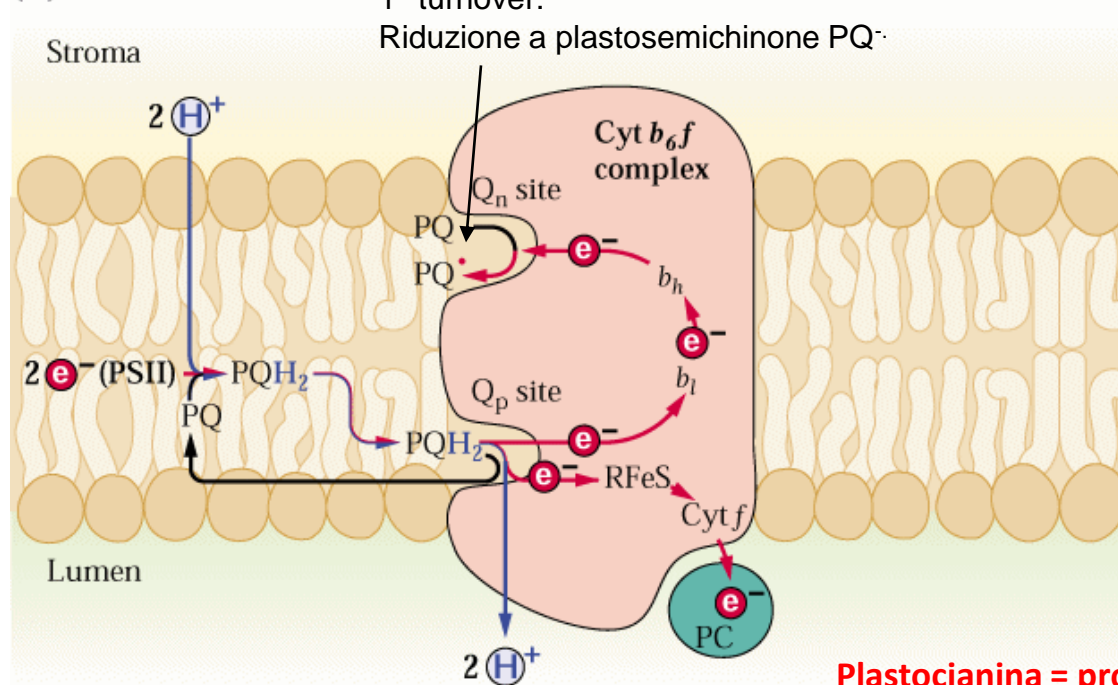
CICLO DEI CHINONI (Ciclo Q)

ossidazione plastoquinone

un elettrone va verso il PSI

un elettrone innesca un processo ciclico

(A) First turnover



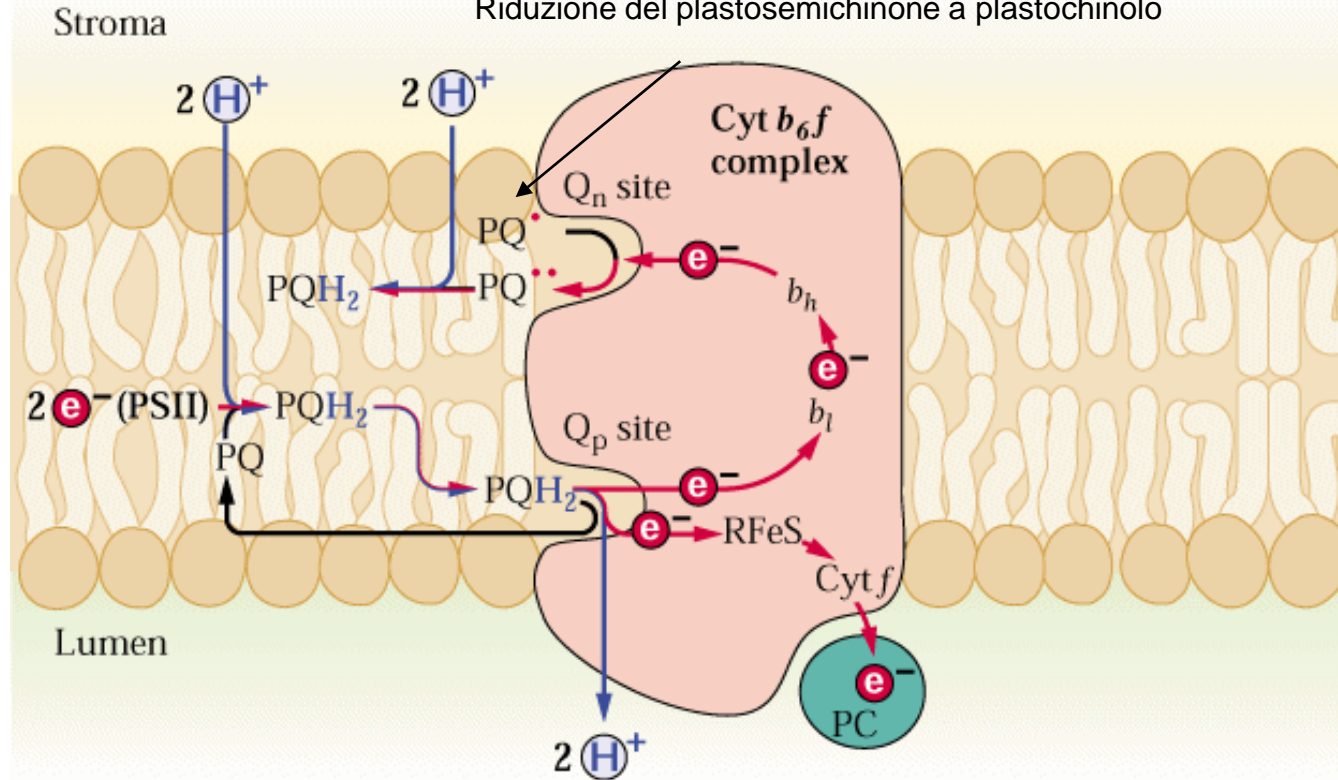
Plastocianina = proteina solubile
contenente rame

Per la formazione di PQH_2 vengono prelevati due protoni dello stroma

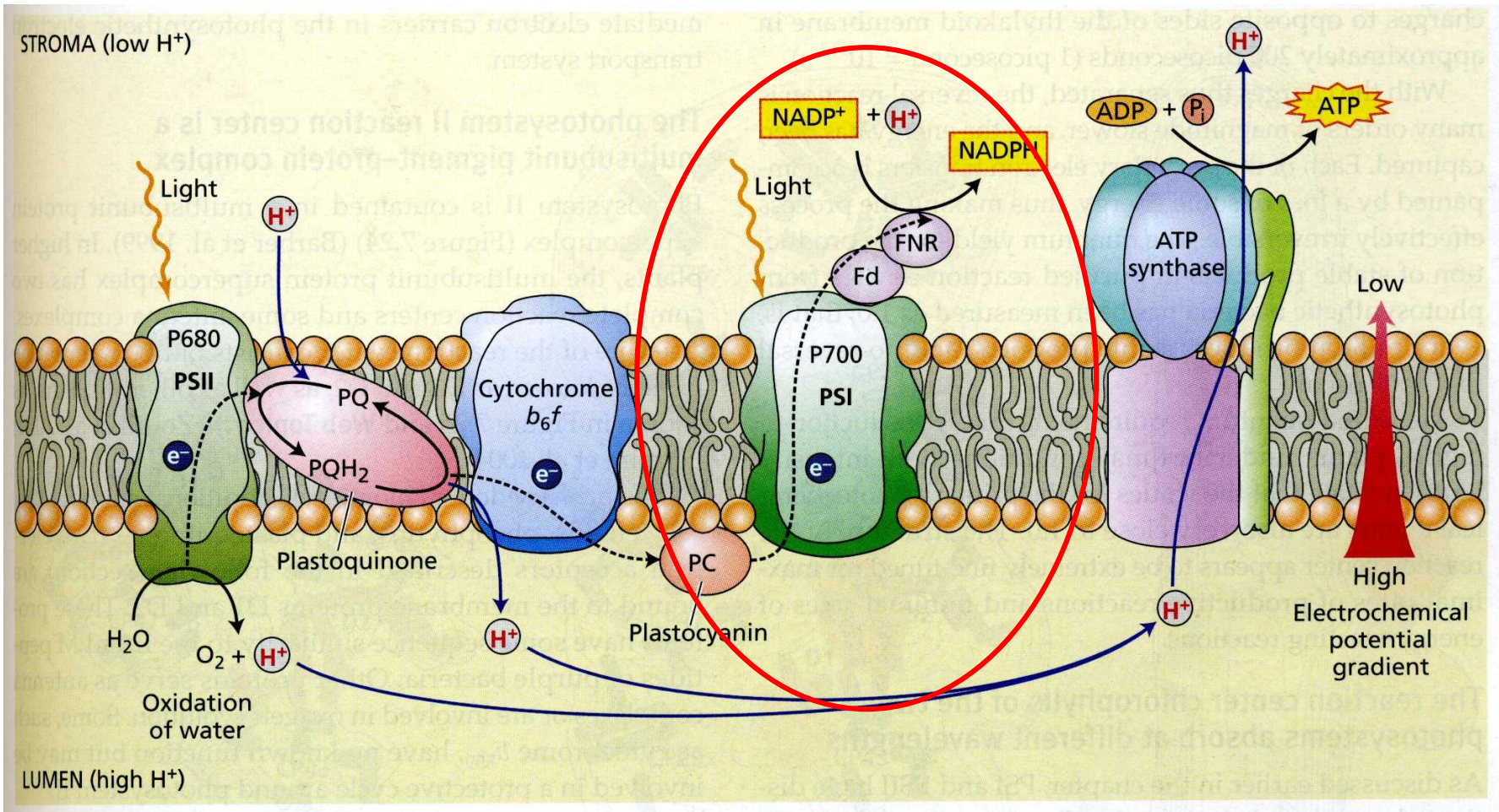
(B) Second turnover

2° turnover:

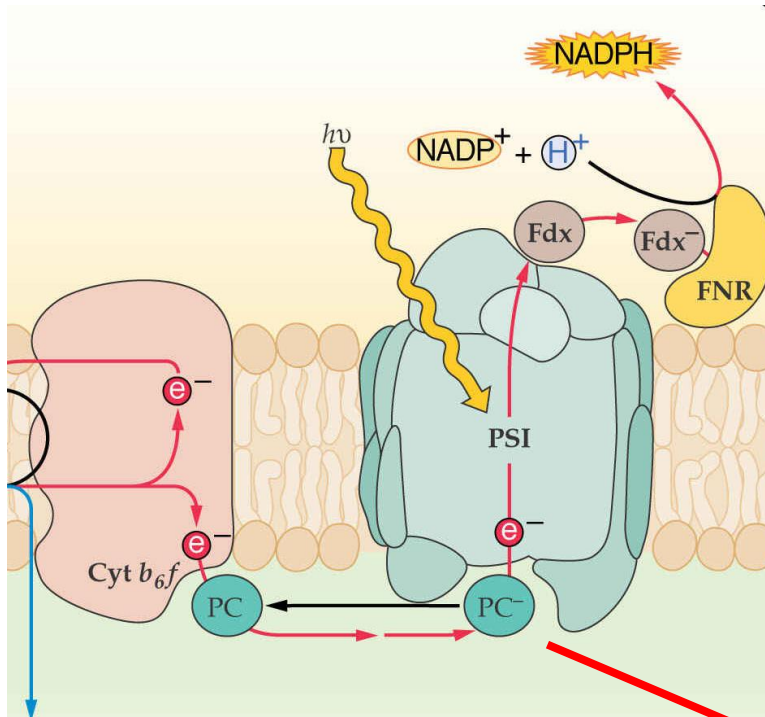
Riduzione del plastosemichinone a plastochinolo



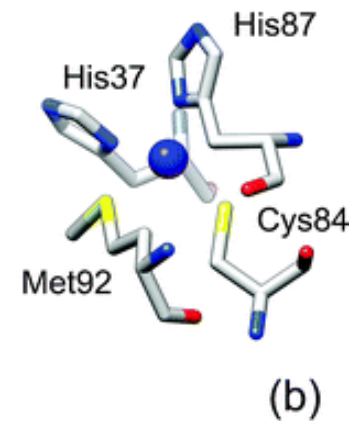
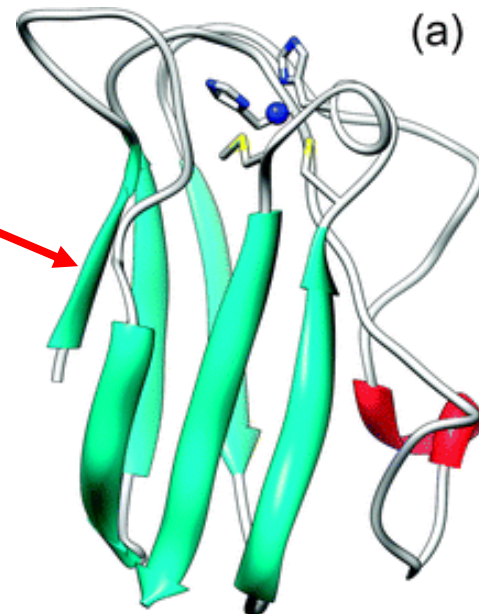
Risultato finale: 4 protoni traslocati/2 elettroni trasferiti



Citocromo *b6f* → Plastocianina → Fotosistema I



Plastocianina: piccola proteina (10.5 kDa)
Contenente Cu (centro redox; forma ridotta: 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

PSI: core e antenna periferica (LHCI)

Core: centro di reazione + antenna interna

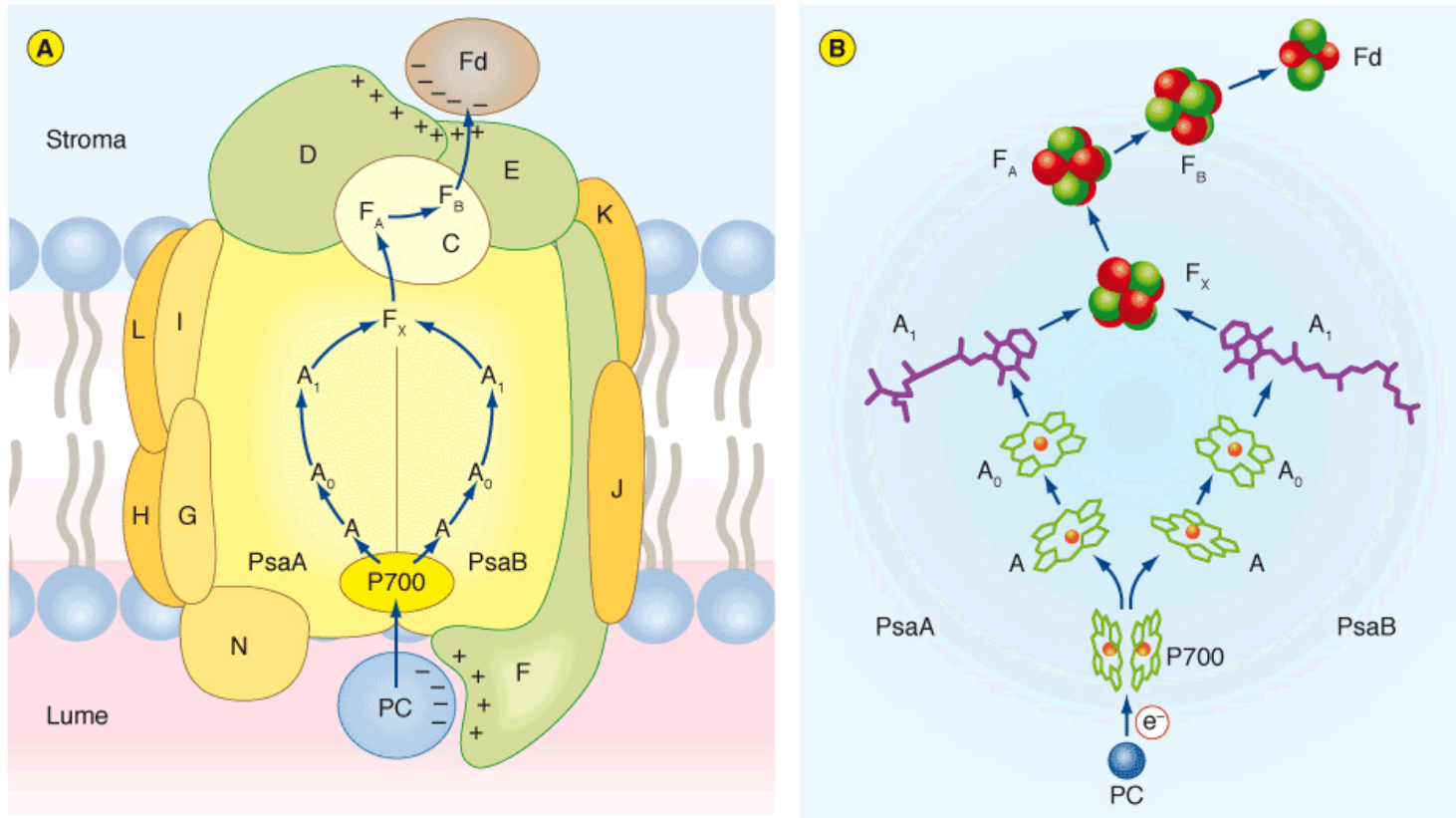
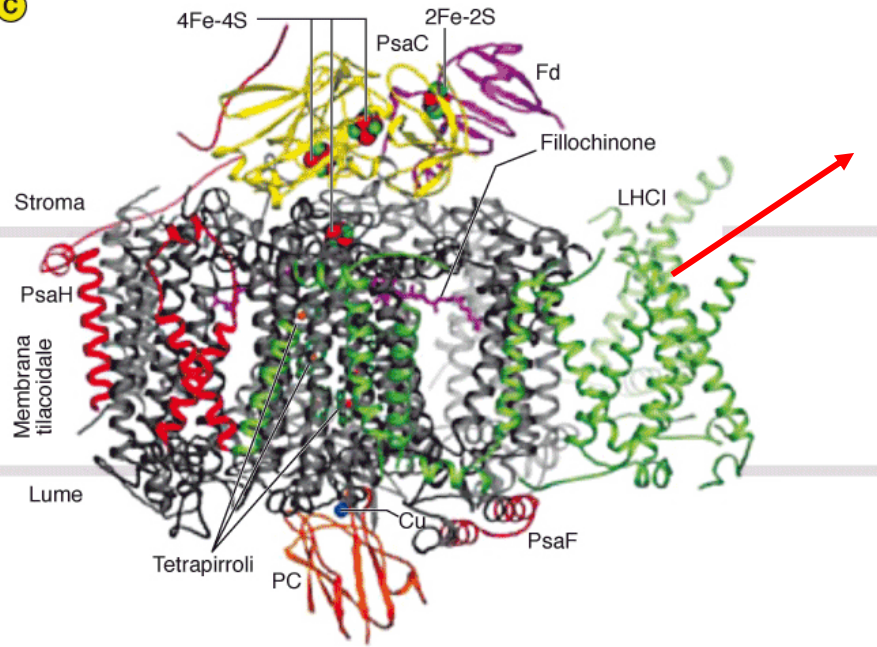


Figura 4.19A-B • (A) Modello strutturale del core del PSI. Sono rappresentate le due principali proteine (PsaA e PsaB), che legano i cofattori coinvolti nel flusso di elettroni del centro di reazione, e una serie di polipeptidi minori. Tra questi ultimi il polipeptide C, coinvolto nel trasferimento di elettroni alla ferredossina, il polipeptide F e i polipeptidi D ed E che agganciano al complesso, rispettivamente, la plastocianina (PC) e la ferredossina (Fd). Nella figura è schematizzato il trasferimento di elettroni, persi (uno alla volta) dal P700 nelle reazioni fotochimiche, a due successive molecole di clorofilla a (A e A₀) e da qui al fillochinone (A₁), 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 elettroni persi vengono rimpiazzati sul P700⁺ da quelli forniti (uno alla volta) della plastocianina. (B) Rappresentazione schematica dei pigmenti e degli altri cofattori che partecipano al flusso di elettroni dalla plastocianina (PC) alla ferredossina (Fd) attraverso il core del PSI (A/A₀ = molecole di clorofilla a, A₁ = 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

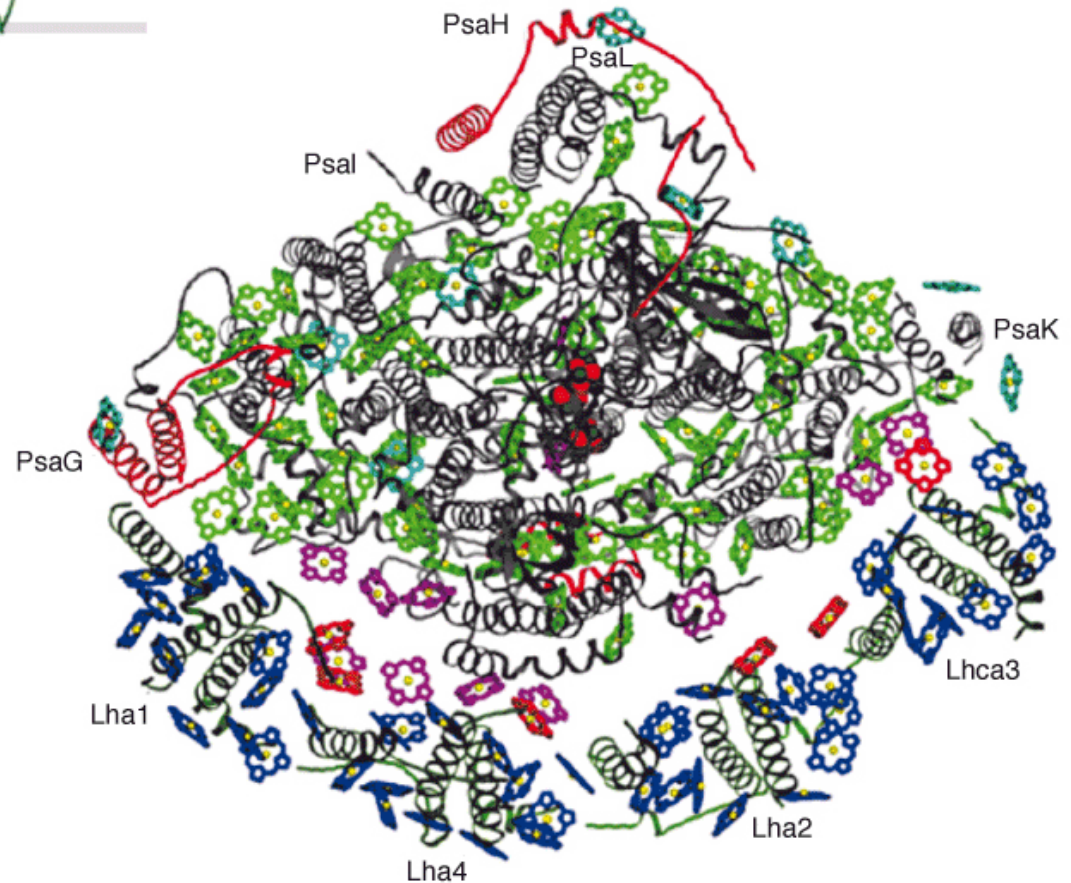


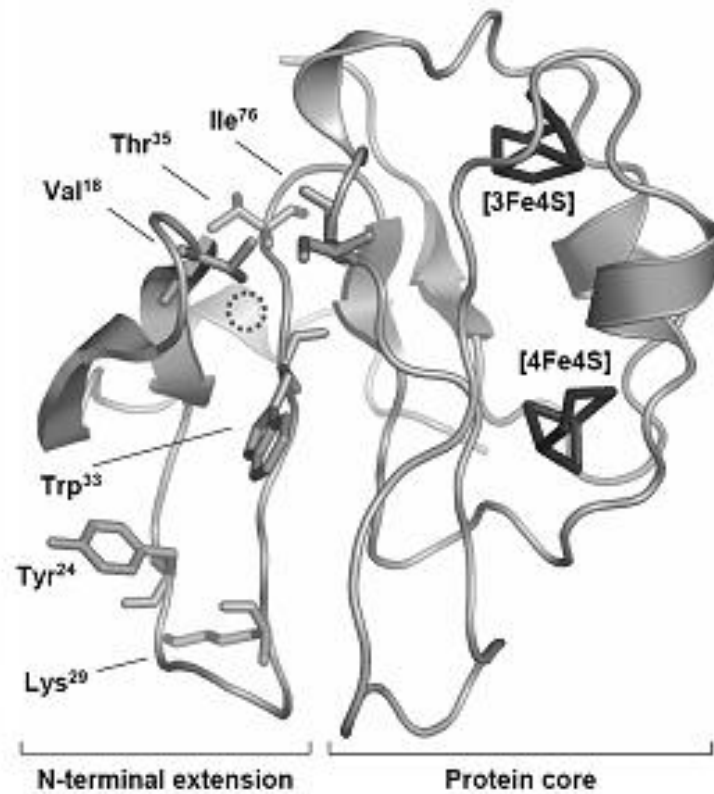
LHCI, antenna periferica di PSI

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.

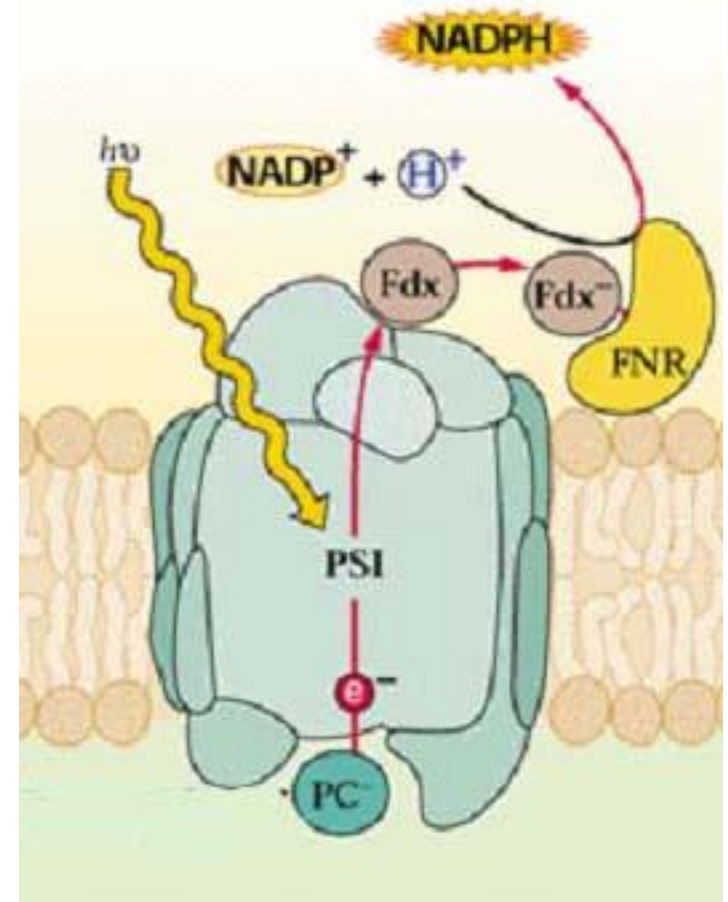
Monomeric.

La ferredossina non trasferisce gli elettroni direttamente al NADP^+

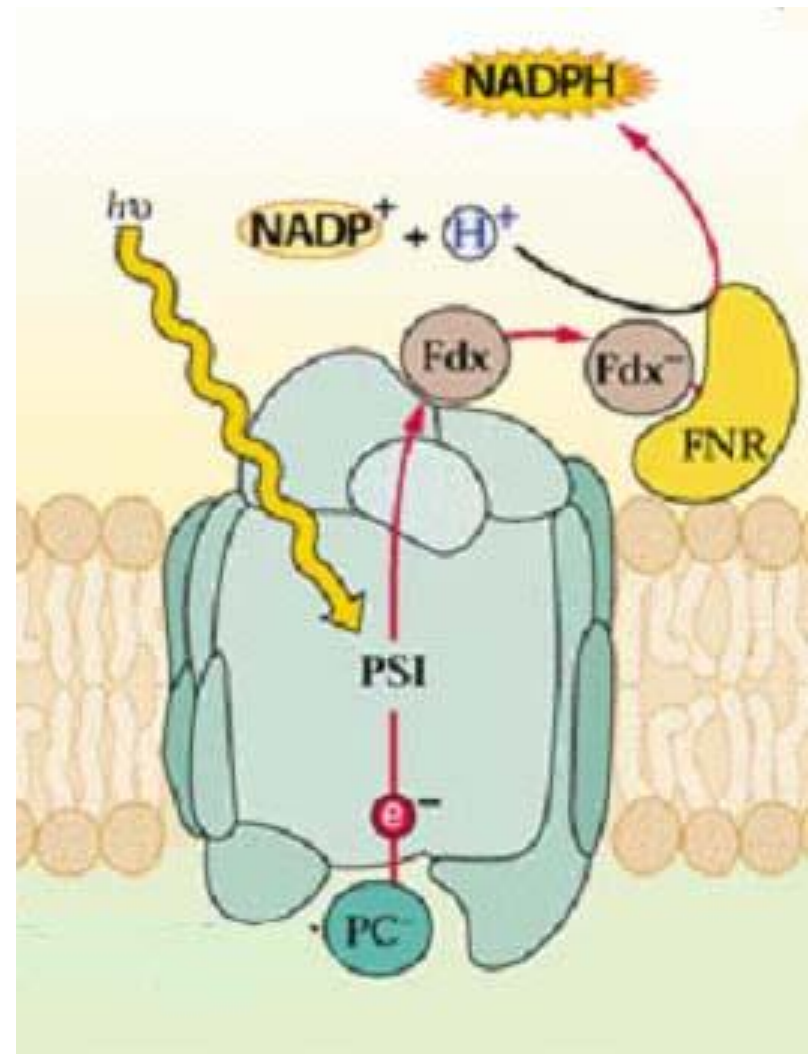
ma alla

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

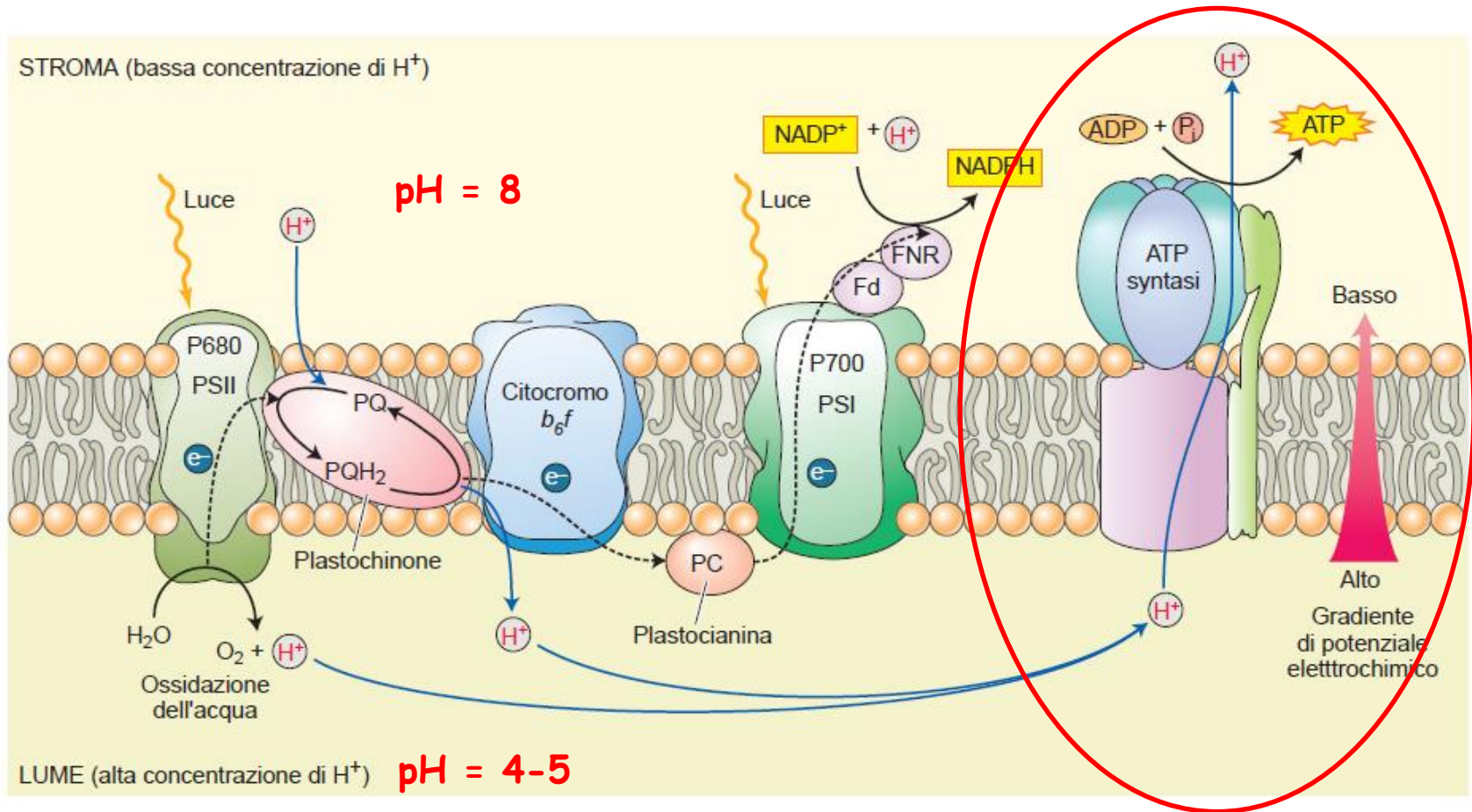


Durante la riduzione del NADP^+ a NADPH un protone viene prelevato dallo stroma



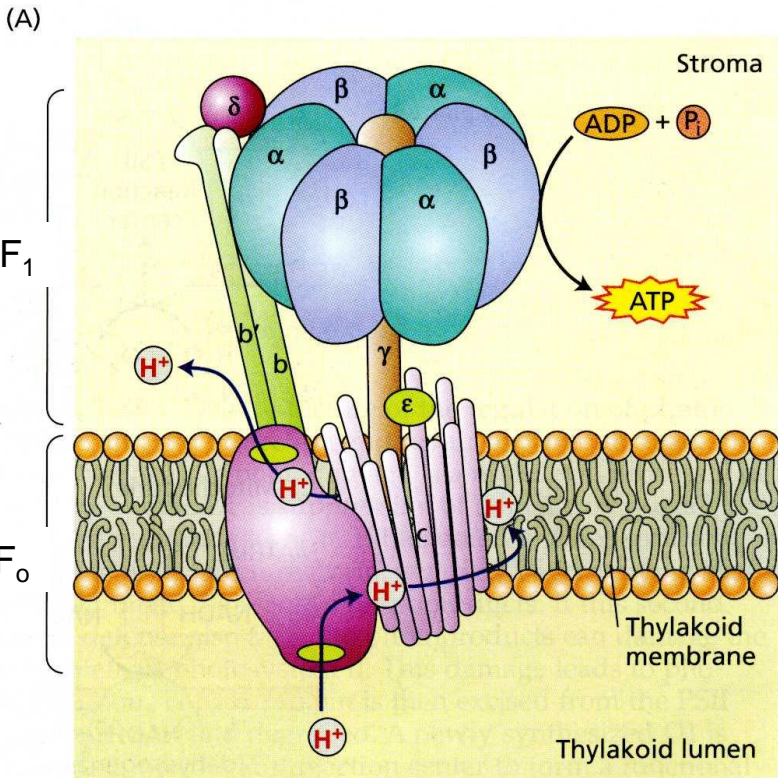
La **ferredossina** oltre a ridurre il NADP^+ fornisce elettroni per la **riduzione del nitrito** nel cloroplasto e per la **regolazione** di alcuni **enzimi del ciclo di Calvin**

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 plastoquinoli, 4 da foto-ossidazione di due molecole di acqua)



ATP-sintasi del cloroplasto:

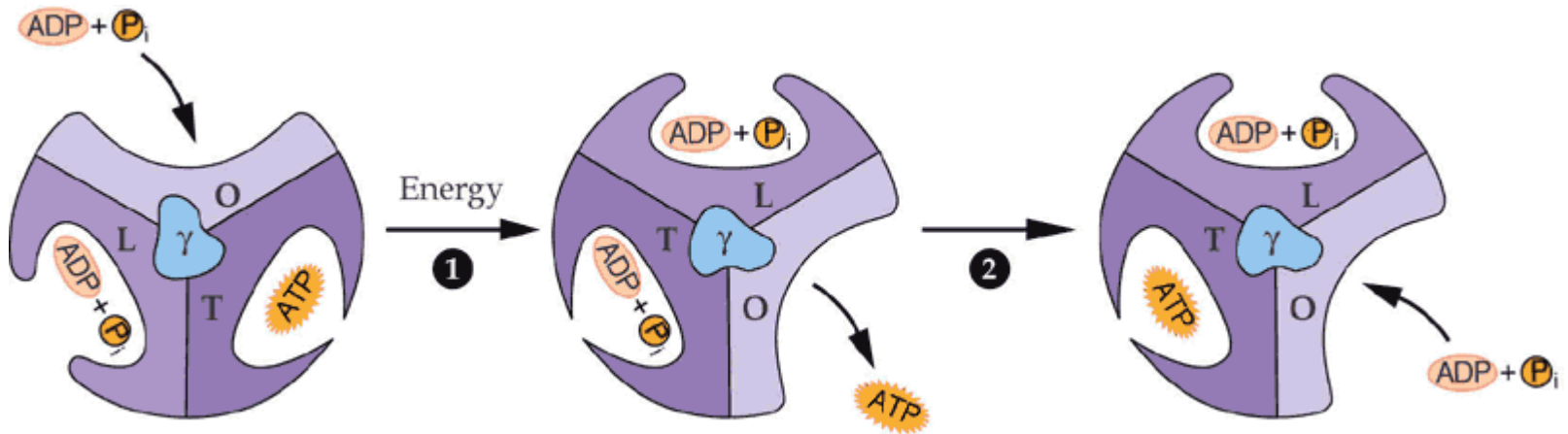
Canale protonico CF₀ costituito da 14 subunità c

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

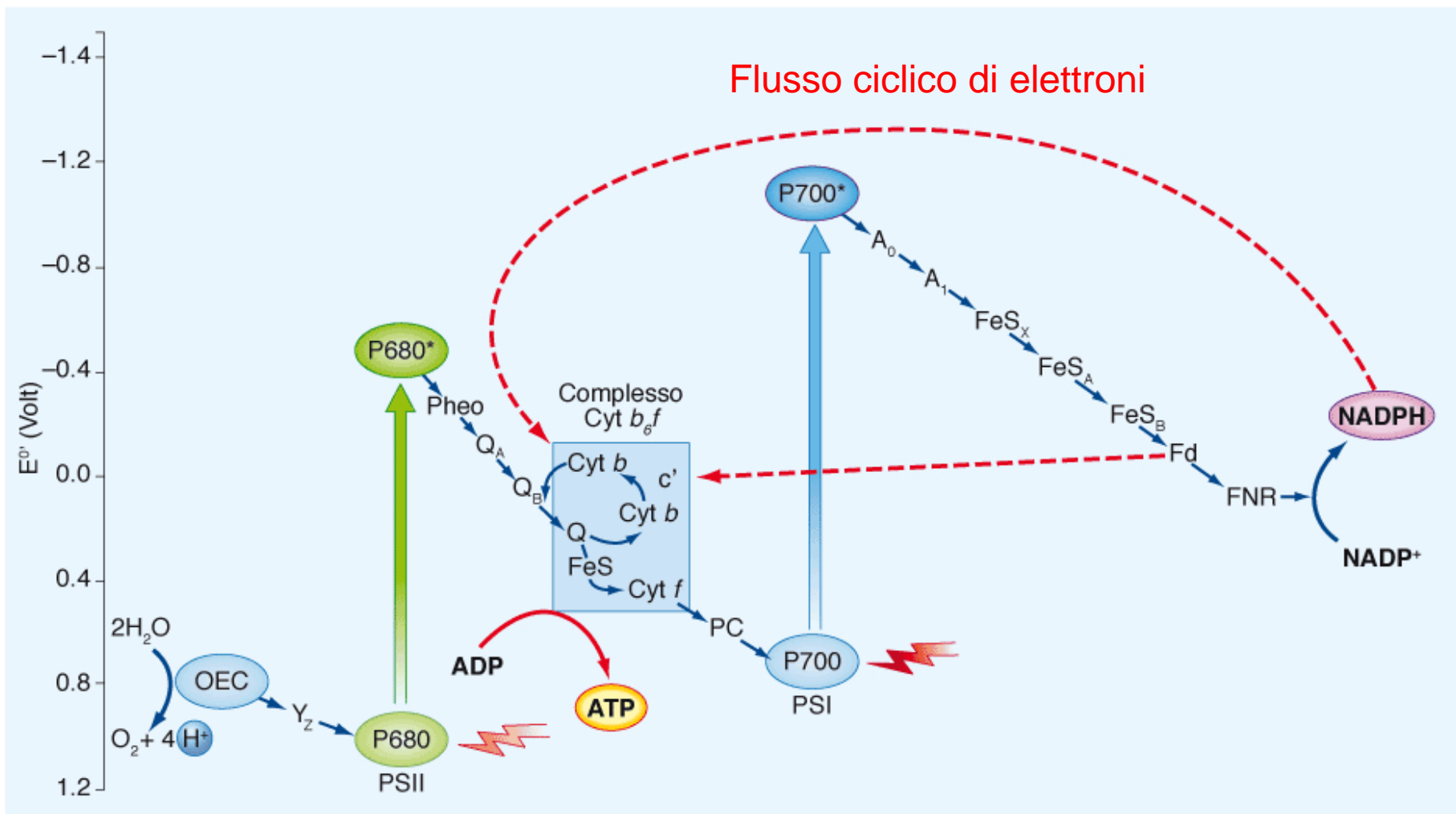


Figura 4.21 • Schema Z dettagliato del flusso lineare di elettroni dall' H_2O al $NADPH$. Le linee tratteggiate rosse rappresentano le vie di immissione degli elettroni nel flusso ciclico di elettroni, attorno al PSI.

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

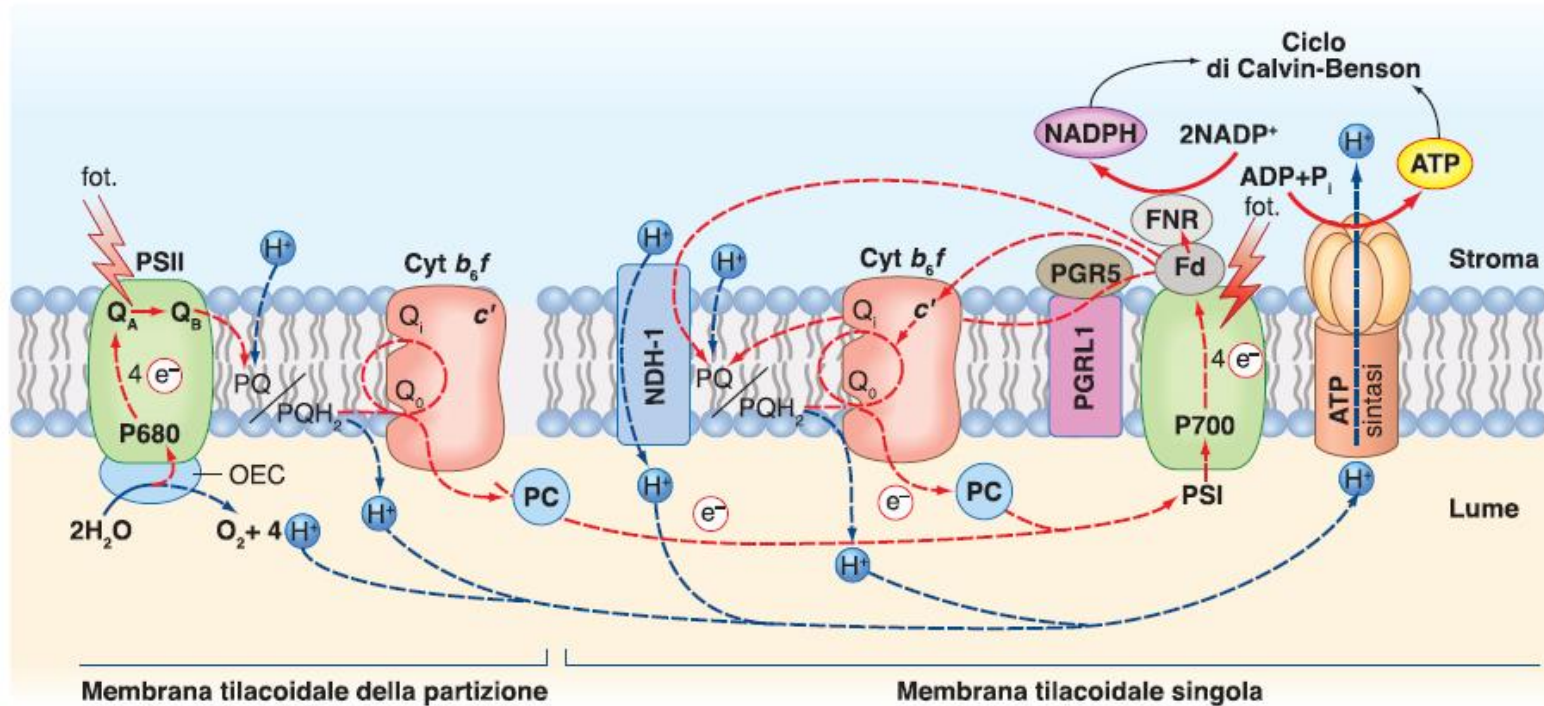


FIGURA 4.22 Vie di immissione di elettroni nel flusso ciclico attorno al PSI. (Le linee tratteggiate rosse indicano i flussi di elettroni, quelle tratteggiate blu i flussi di protoni). (Cyt b_6f = complesso citocromico b_6f , Fd = ferredossina, FNR = ferredossina-NADP⁺ riduttasi, fot = fotoni, NDH-1 = complesso enzimatico operante come Fd-PQ ossidoriduttasi, PC = plastocianina, PGR5 = *Proton Gradient Regulation 5*, PGRL1 = *PGR5-Like 1*, PQ = plastoquinone, PQH₂ = plastoquinolo). (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).