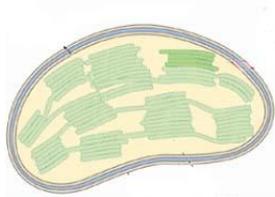


Efficienza del sistema fotosintetico

Resa quantica = Φ = n. prodotti fotochimici/n. fotoni assorbiti

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



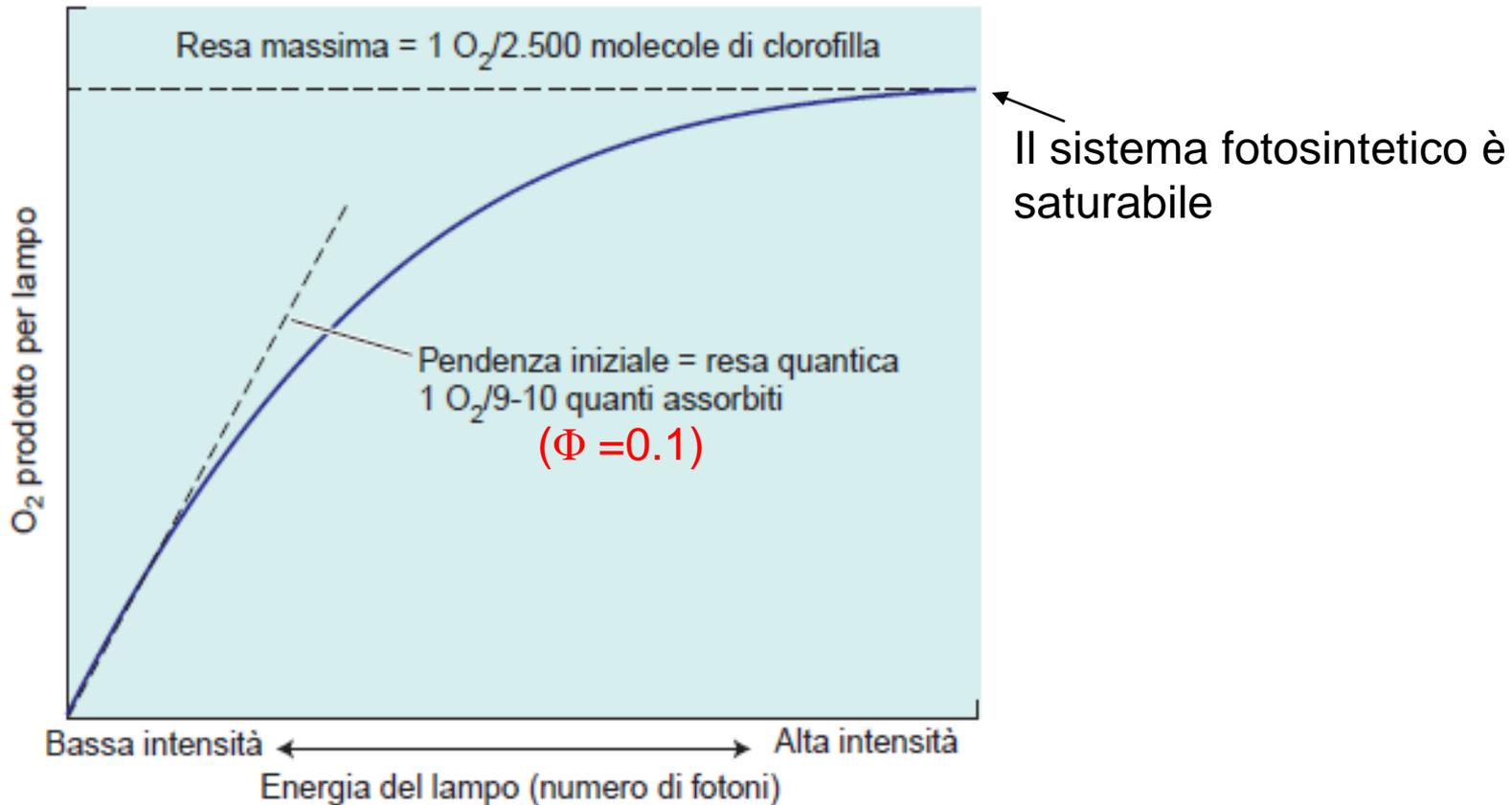
$$\Phi_{\text{fotochimica}} = 0.95$$

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

La resa quantica degli eventi fotochimici è pari a 0.95

Tuttavia, sono necessari circa 10 fotoni (cioè 10 quanti) per rilasciare 1 O₂

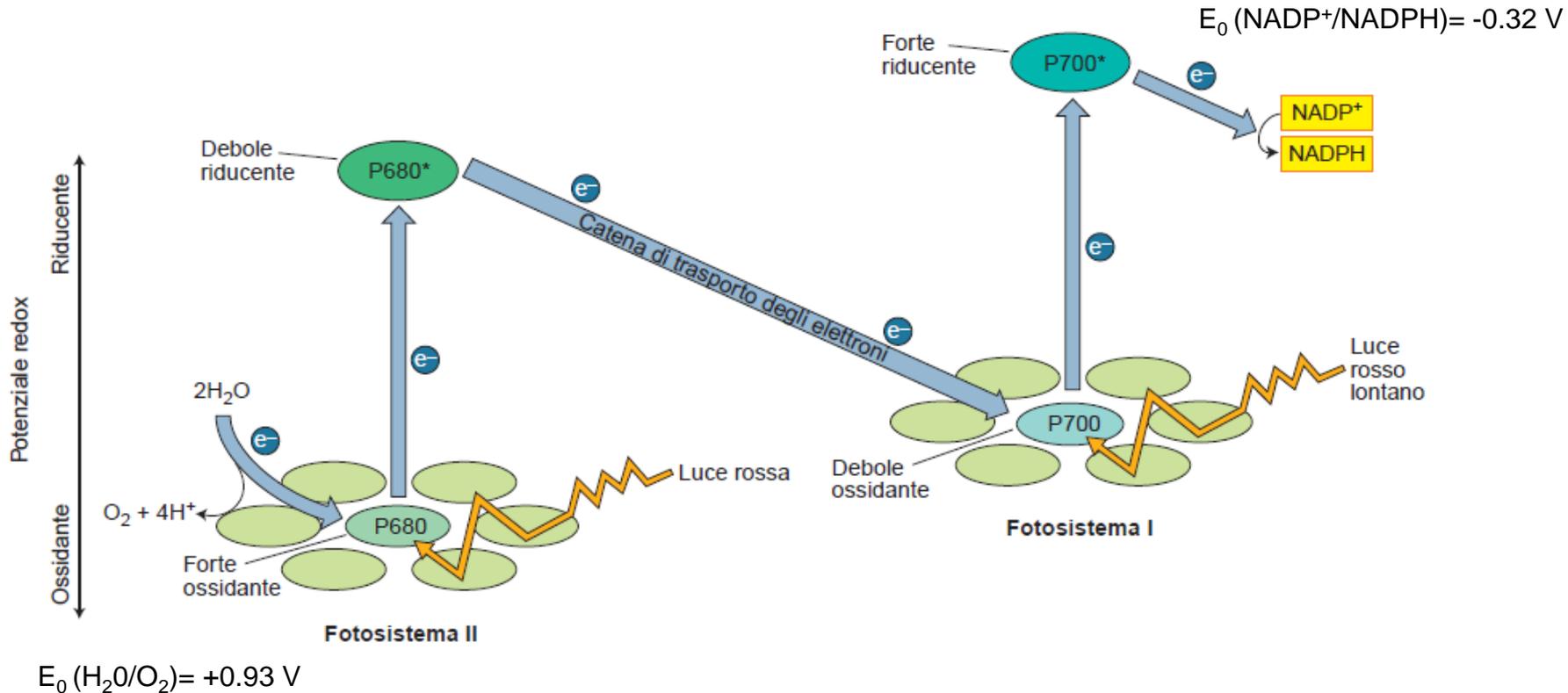
Quindi, la resa quantica della fase tilacoidale (= per la produzione di O₂) è teoricamente pari a 0.1



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)

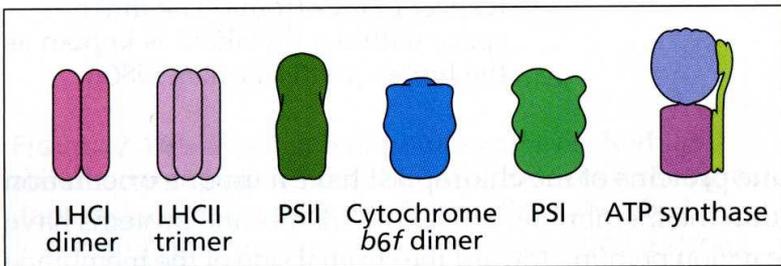
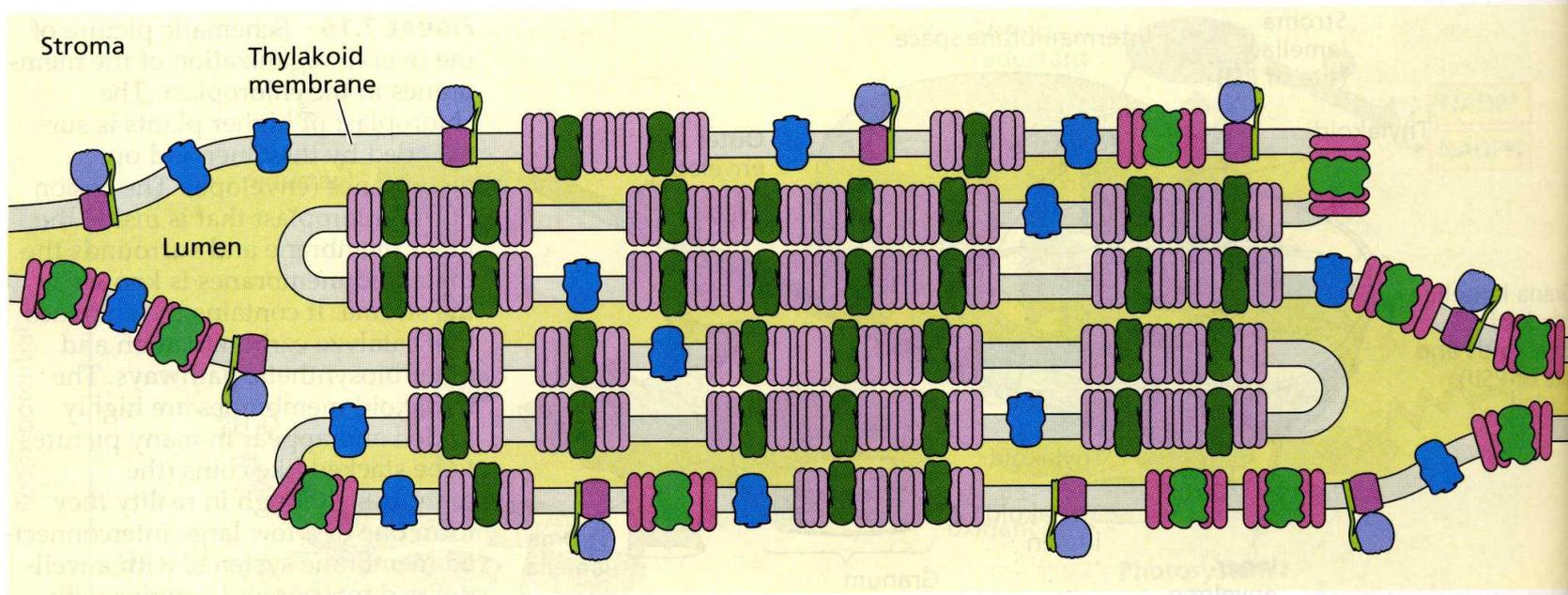


Tabella 12.4 La distribuzione dei componenti fotosintetici nelle regioni della membrana del cloroplasto

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 ^a	40	60

I due eventi fotochimici sono separati spazialmente

^a 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.

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

FOTOSISTEMA II

CITOCROMO b_6f

FOTOSISTEMA I

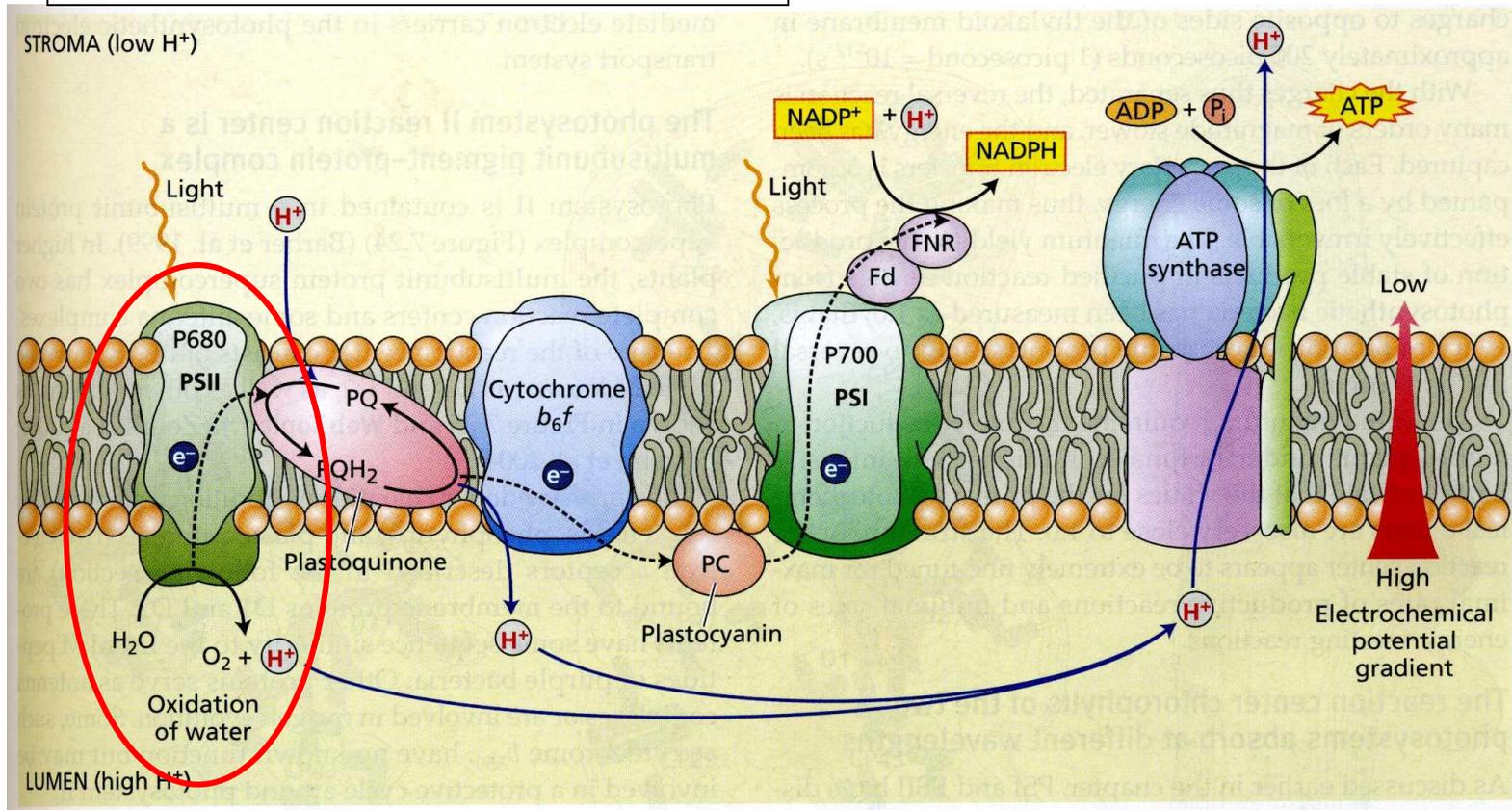
ATP SINTASI

Trasportatori diffusibili

Plastochinone

Plastocianina

Ferredossina



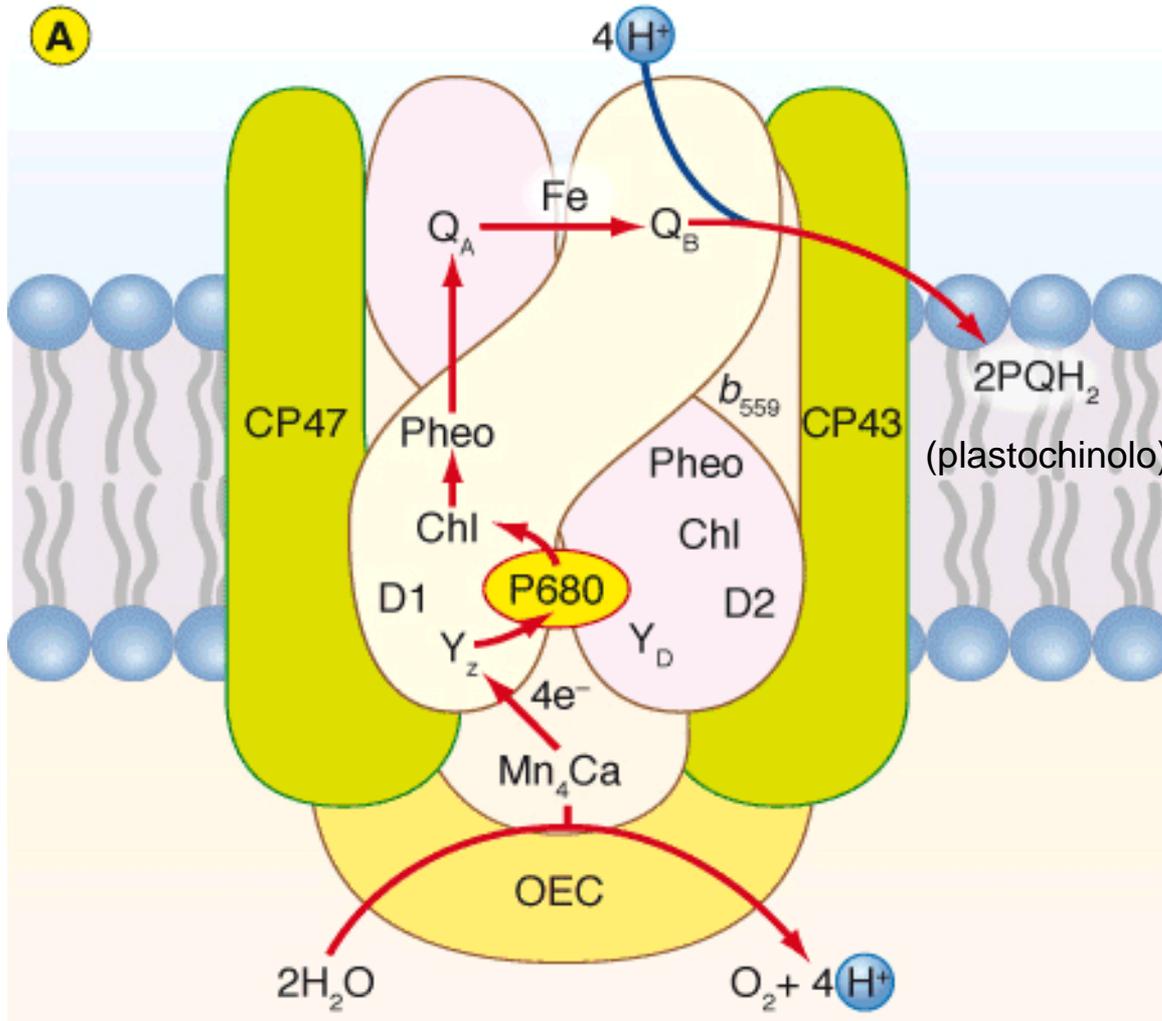
Fotosistema II: 20 proteine (codificate da geni nucleari o plastidiali) e pigmenti associati

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 ^b	Mol. mass (kDa)	Function
Hydrophobic subunits				
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 α Subunit	<i>psbE</i>	Chloroplast	9	Unknown
Cyt. <i>b</i> -559 β Subunit	<i>psbF</i>	Chloroplast	4	Unknown
PsbH	<i>psbH</i>	Chloroplast	10	Unknown
PsbI	<i>psbI</i>	Chloroplast	4.8	Assembly
Hydrophilic subunits				
33 kDa	<i>psbO</i>	Nucleus	33	O ₂ evolution
23 kDa	<i>psbP</i>	Nucleus	23	O ₂ evolution
17 kDa	<i>psbQ</i>	Nucleus	17	O ₂ 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_a, 4 xantofille e varie chl_b

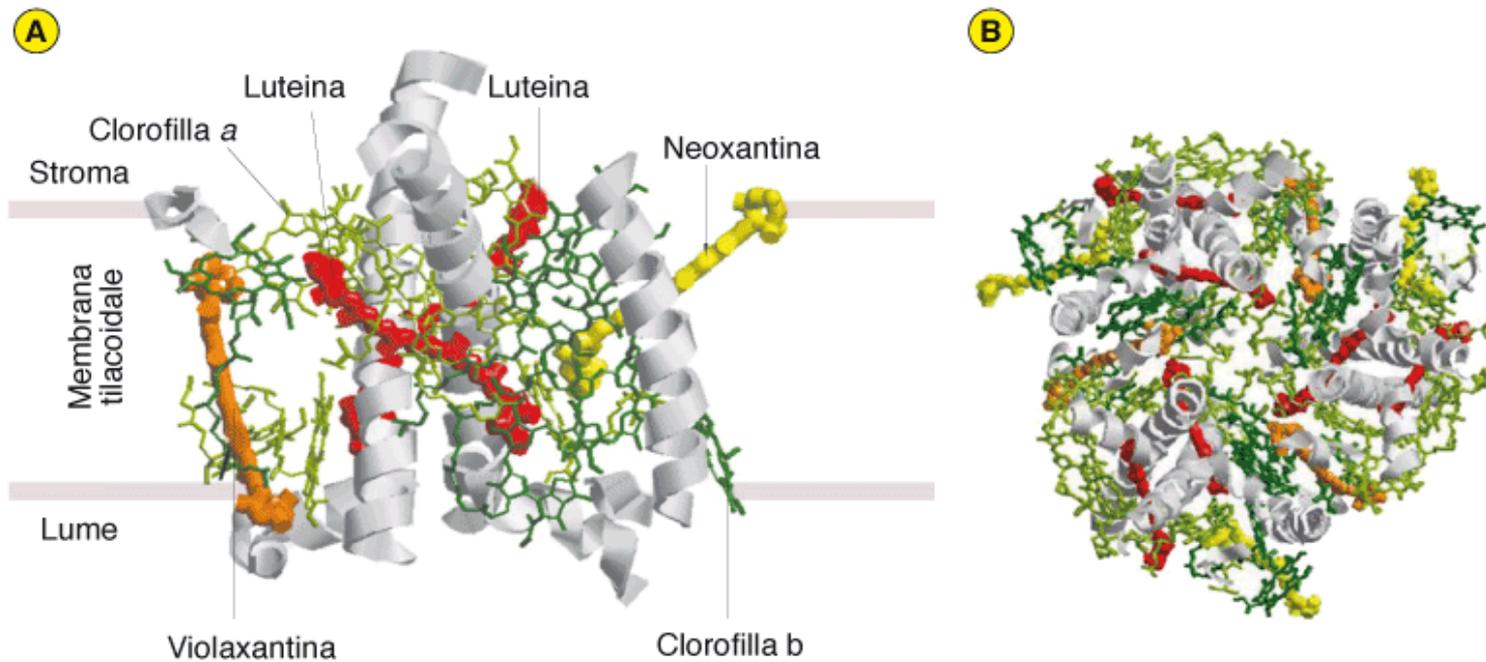


Figura 4.15A-B • (A) Immagine ad alta risoluzione della struttura di un monomero dell'LHCII mostrante le tre eliche della proteina che attraversano la membrana tilacoidale e le molecole di clorofilla *a*, clorofilla *b* e carotenoidi legate nel complesso. (B) Struttura di un trimero dell'LHCII.

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.

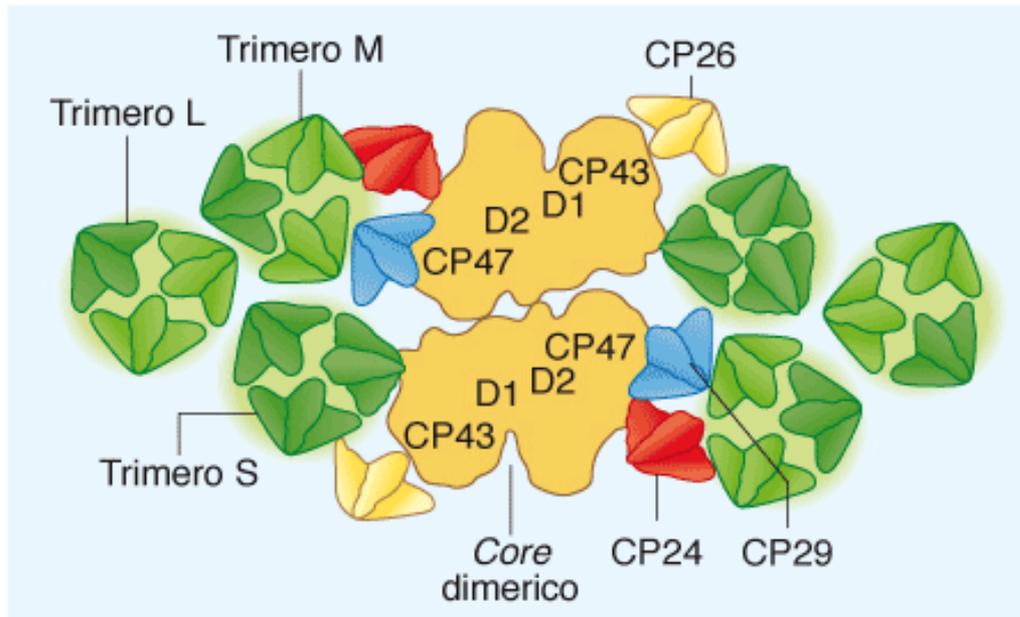


Figura 4.16 ● Rappresentazione schematica dell'organizzazione del PSII mostrante la collocazione, attorno al core dimerico, dei complessi antenna monomerici CP24, CP26 e CP29 e dei trimeri dell'LHCII diversi per composizione e forza di legame con il resto del fotosistema (trimeri S = *strongly bound*, 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:

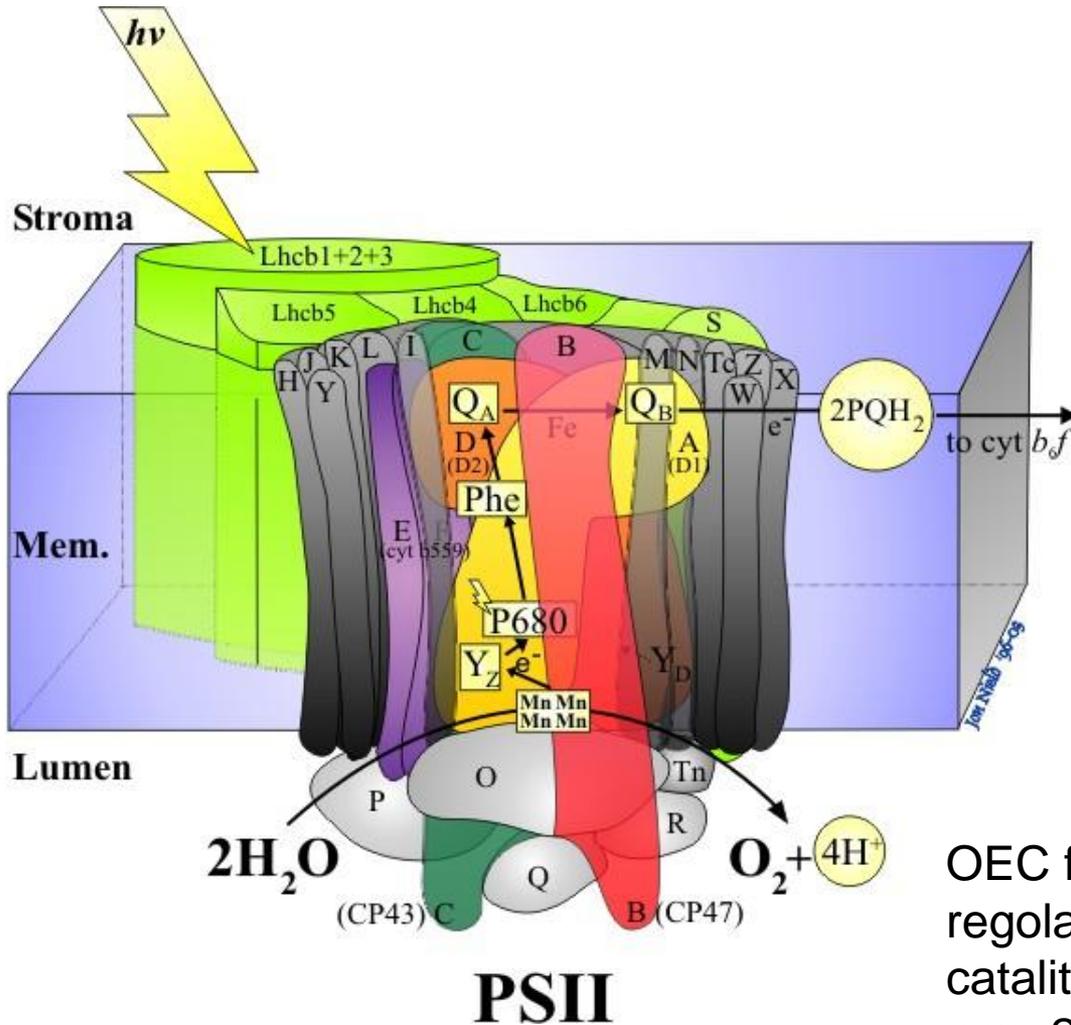
- trasferimento energia
- meccanismi di fotoprotezione

In sintesi,
complessi antenna periferici:

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

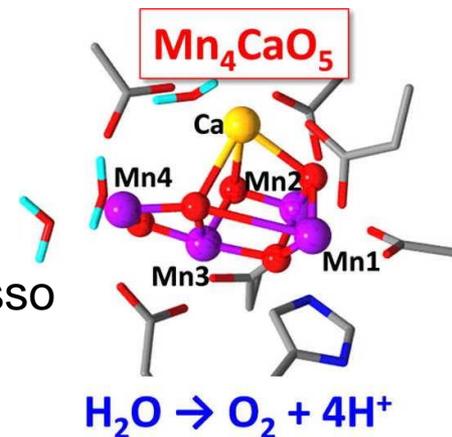
Il PS-II funziona come un'acqua-plastoquinone ossidoreduttasi dipendente dalla luce

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 Mn₄CaO₅ con 2 Cl⁻

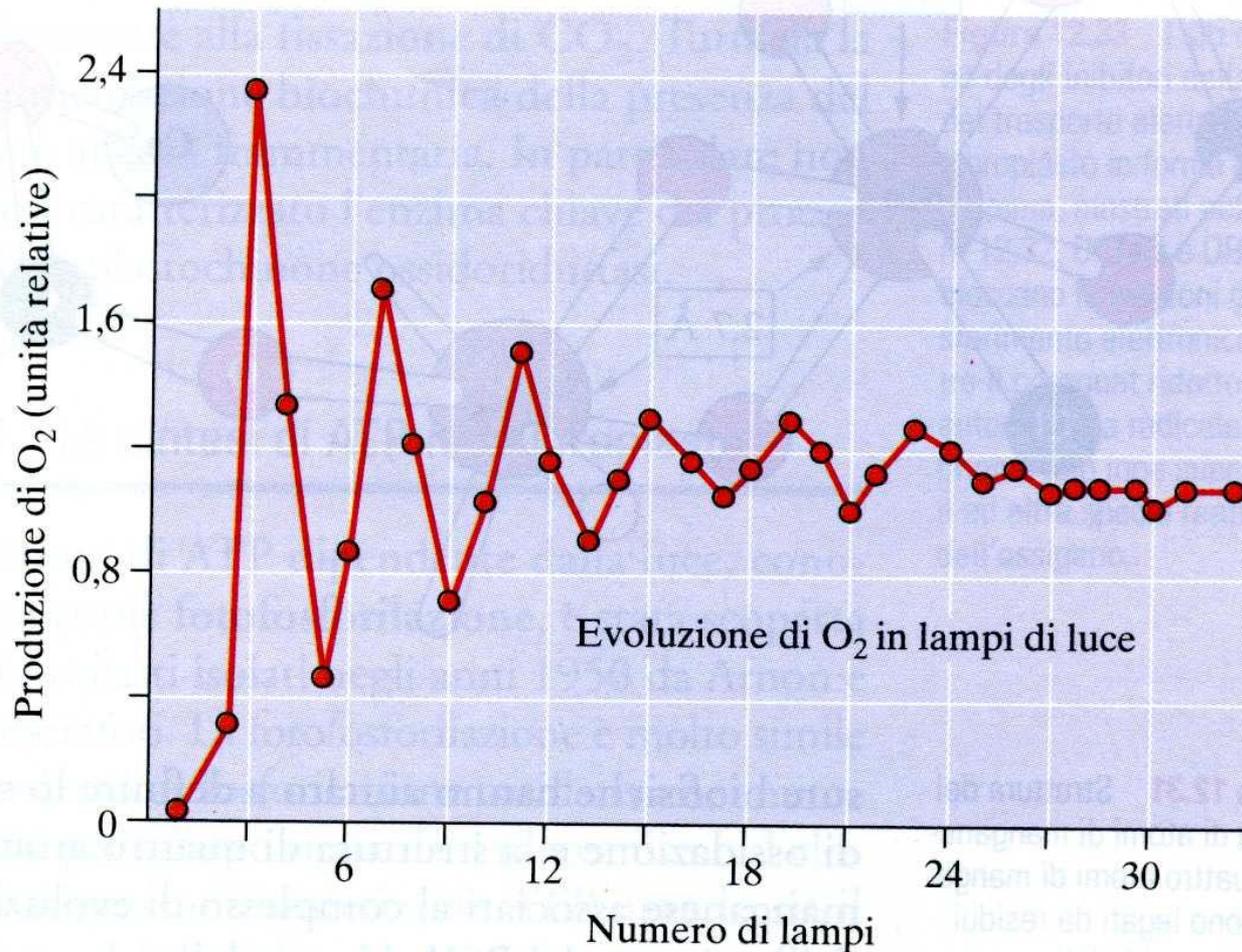
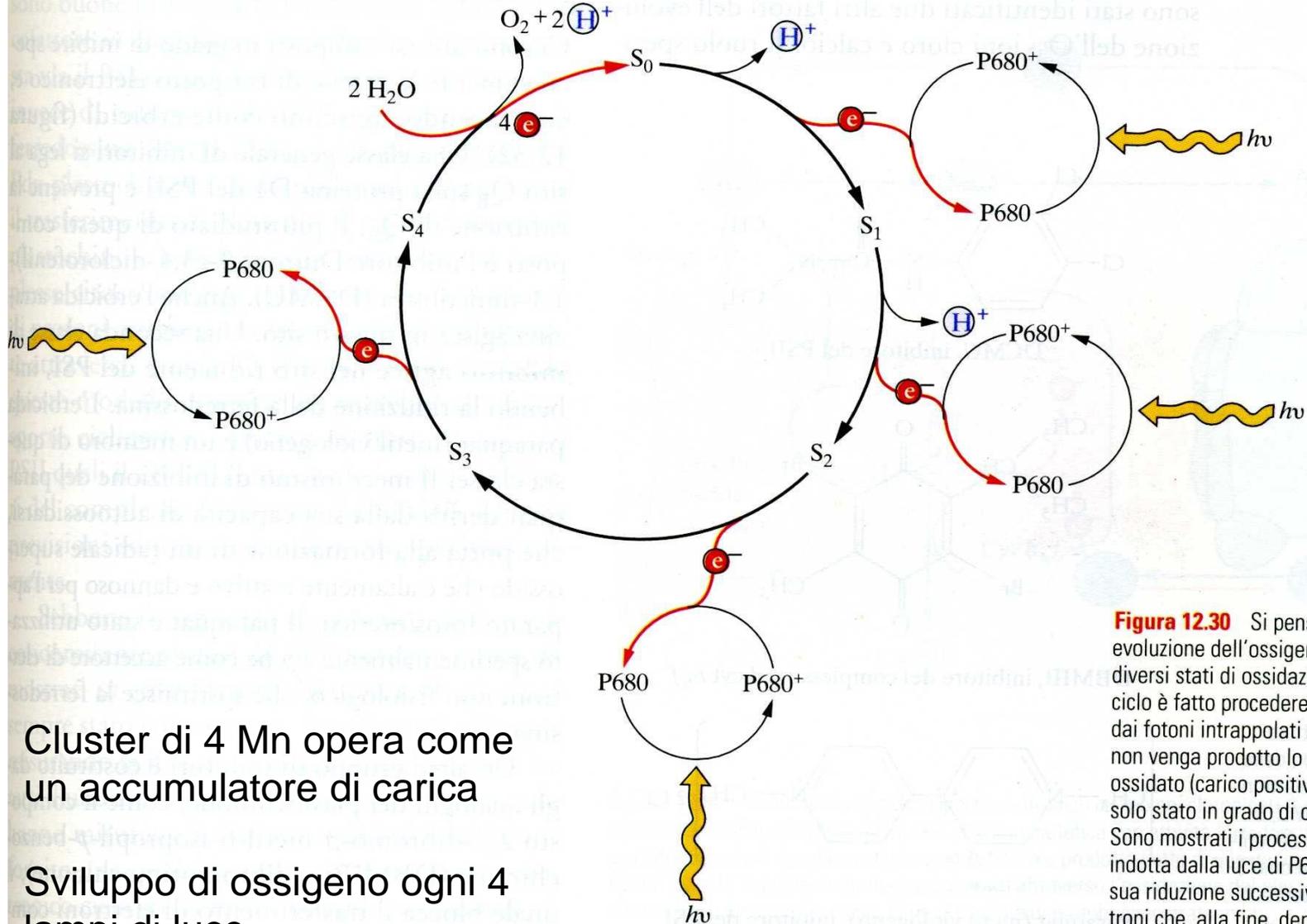


Figura 12.29 L'evoluzione di O₂ in seguito a lampi di luce. Viene mostrato l'andamento dell'evoluzione dell'ossigeno in seguito a una serie di brevi lampi di luce. La quantità massima di ossigeno è prodotta al terzo lampo, dopo di che si osserva un picco periodico dopo ogni quarto lampo. Il rendimento di ogni lampo si abbassa a un valore di stato stazionario dopo circa 20 lampi.

Modello degli stati S (Kok-Joliot)

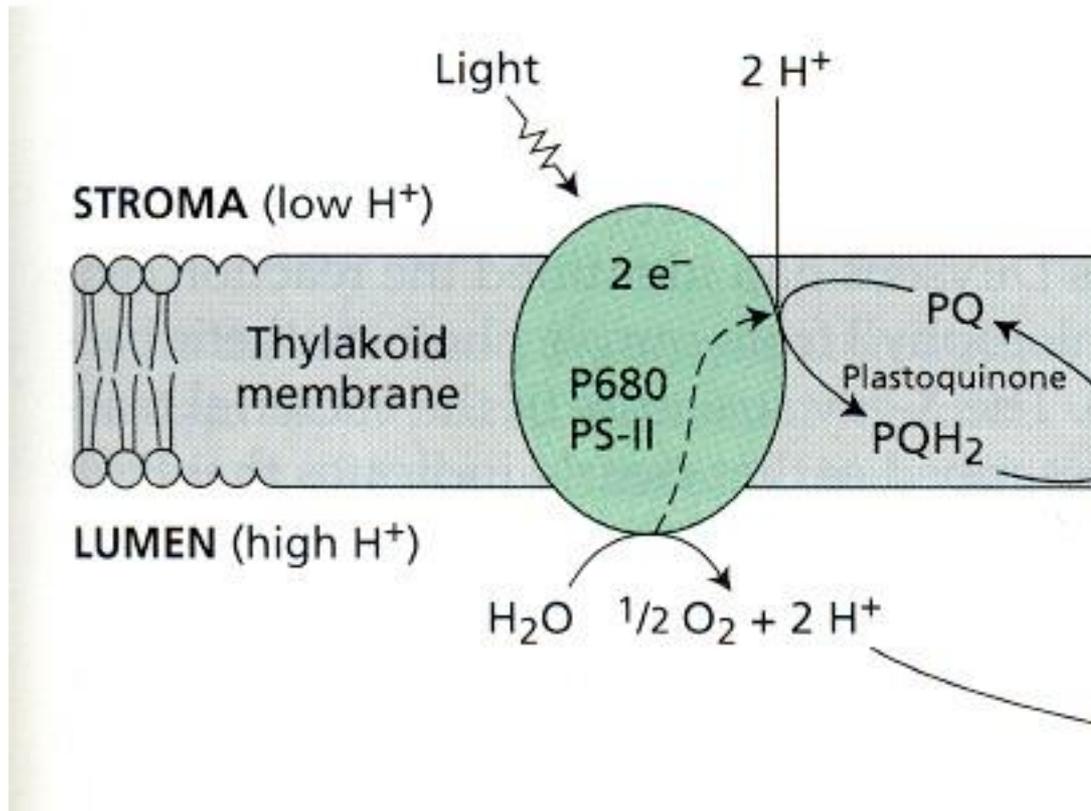
Ogni reazione fotochimica (e^- verso il $P680^+$) fa avanzare l'OEC da uno stato di ossidazione all'altro



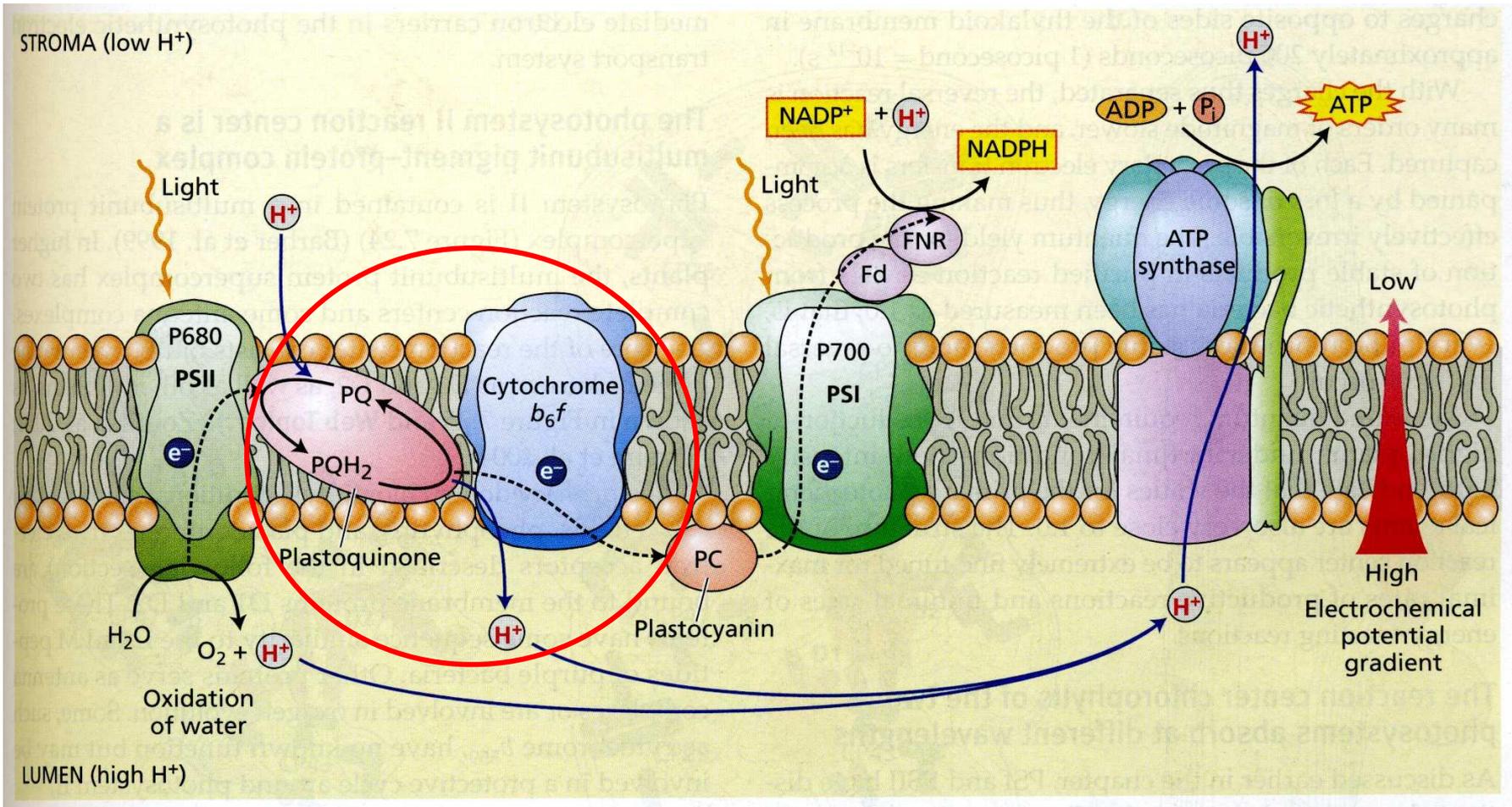
Cluster di 4 Mn opera come un accumulatore di carica

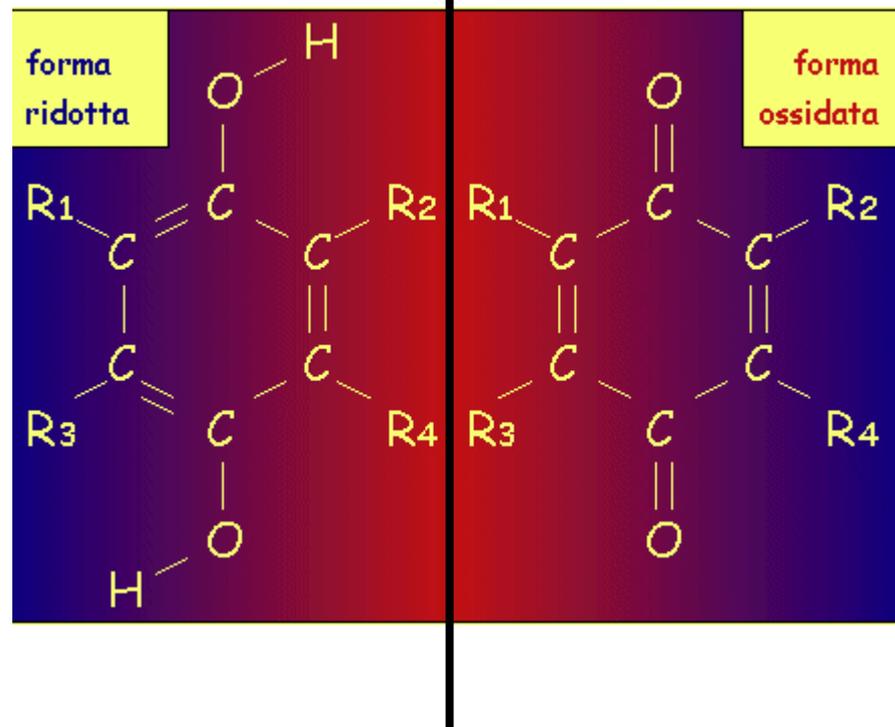
Sviluppo di ossigeno ogni 4 lampi di luce

Figura 12.30 Si pensa che l'apparato di evoluzione dell'ossigeno esista in cinque diversi stati di ossidazione (da S₀ a S₄). Il ciclo è fatto procedere sequenzialmente dai fotoni intrappolati dal PSII fino a che non venga prodotto lo stato S₄ altamente ossidato (carico positivamente). S₄ 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' H_2O si accumulano nel lume





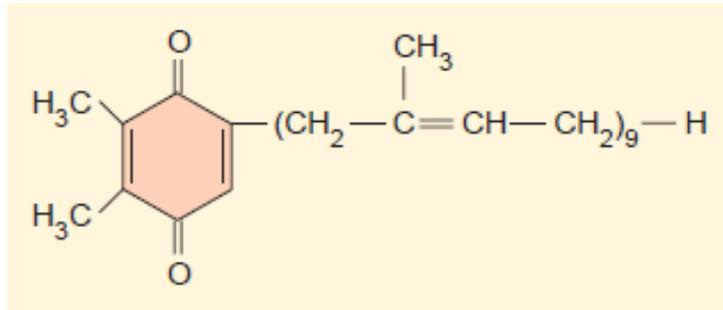
Chinoni

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.

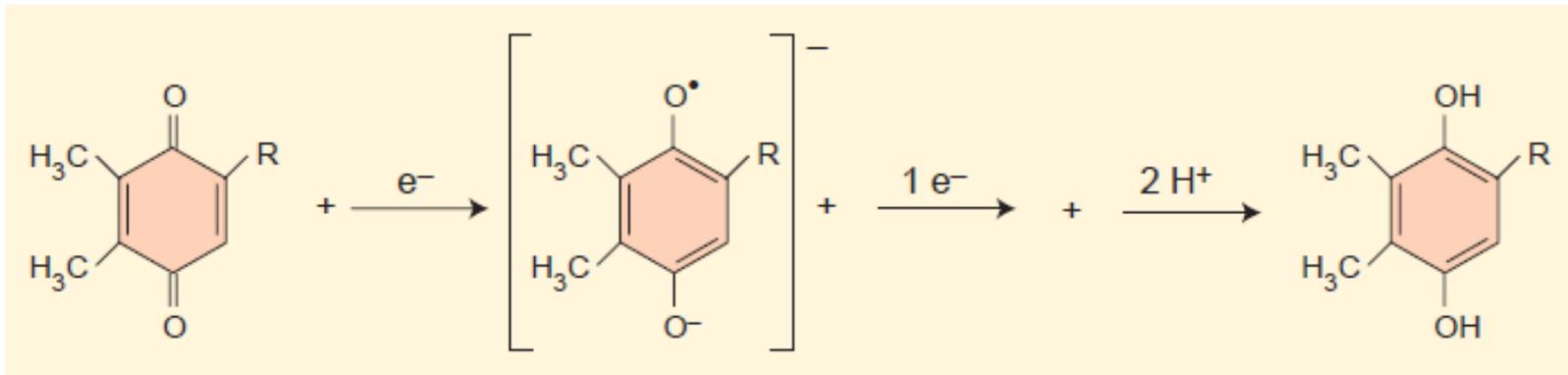
Nella forma ossidata l'anello presenta due gruppi chetonici **C=O**.

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

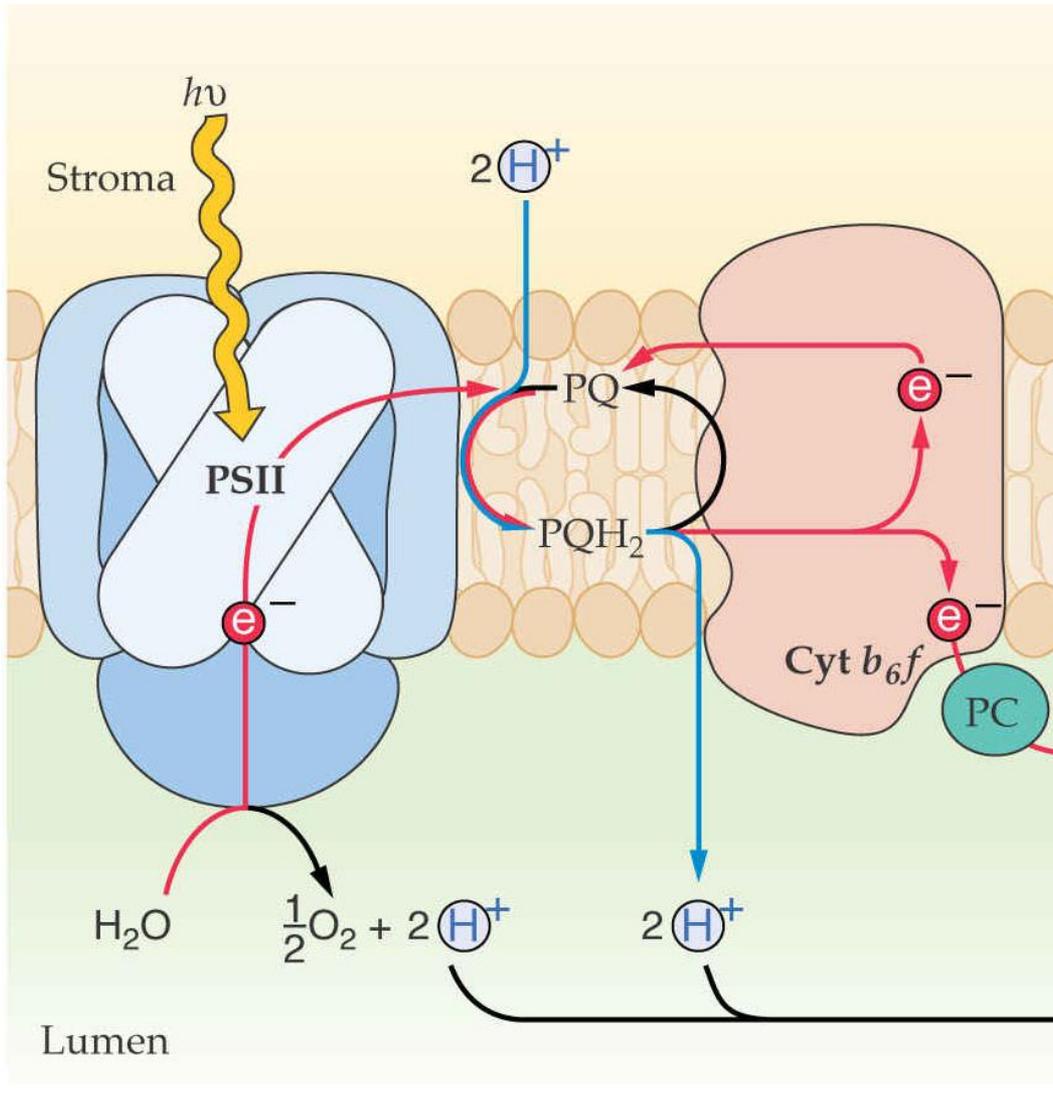
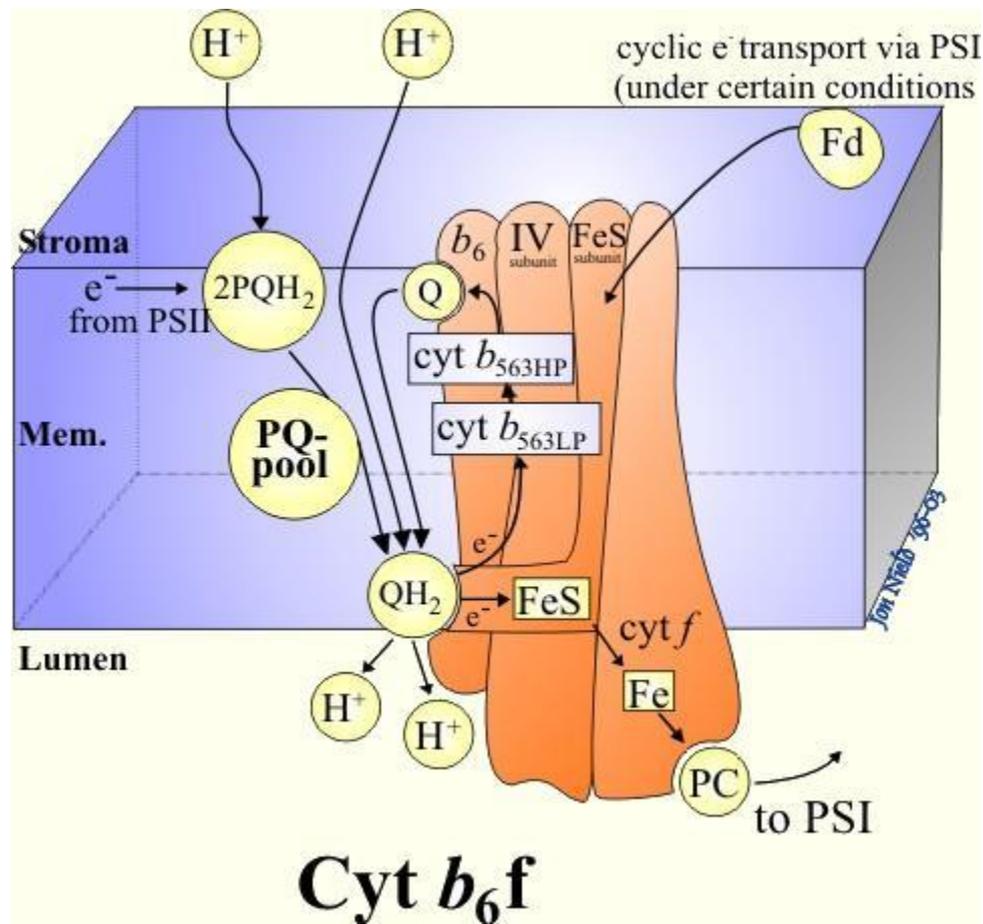


Tabella 12.7 Le subunità polipeptidiche del complesso citocromo *b₆f*

<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 <i>b₆</i>	<i>petB</i>	C	24	Apoproteina cyt <i>b₆</i>
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.

Complesso citocromico b_6f



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 redox

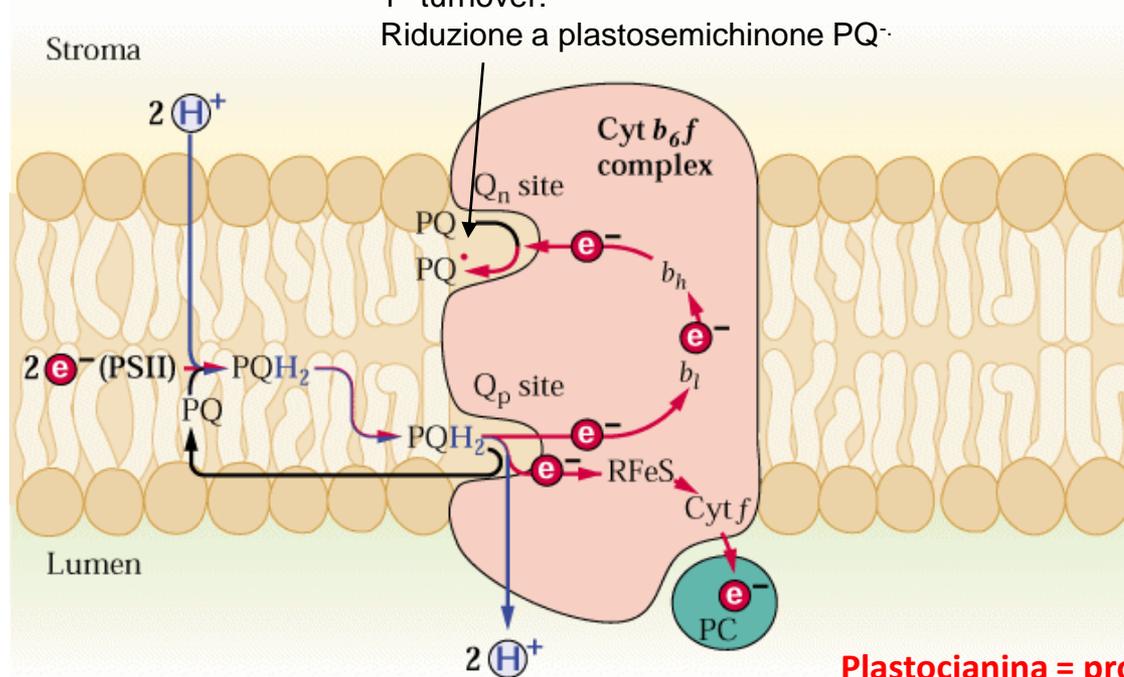
CICLO DEI CHINONI (Ciclo Q)

ossidazione plastoquinone

un elettrone va verso il PSI

un elettrone innesca un processo ciclico

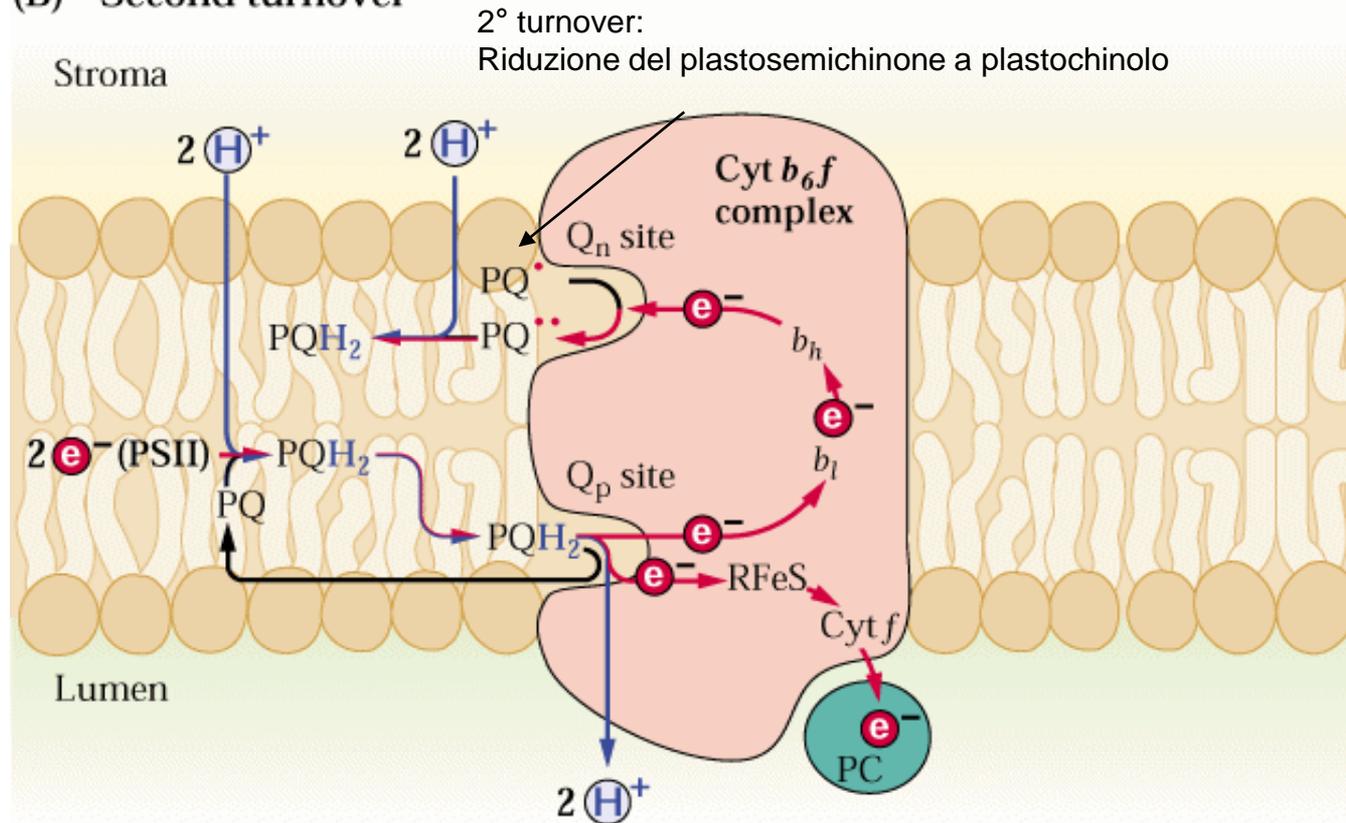
(A) First turnover



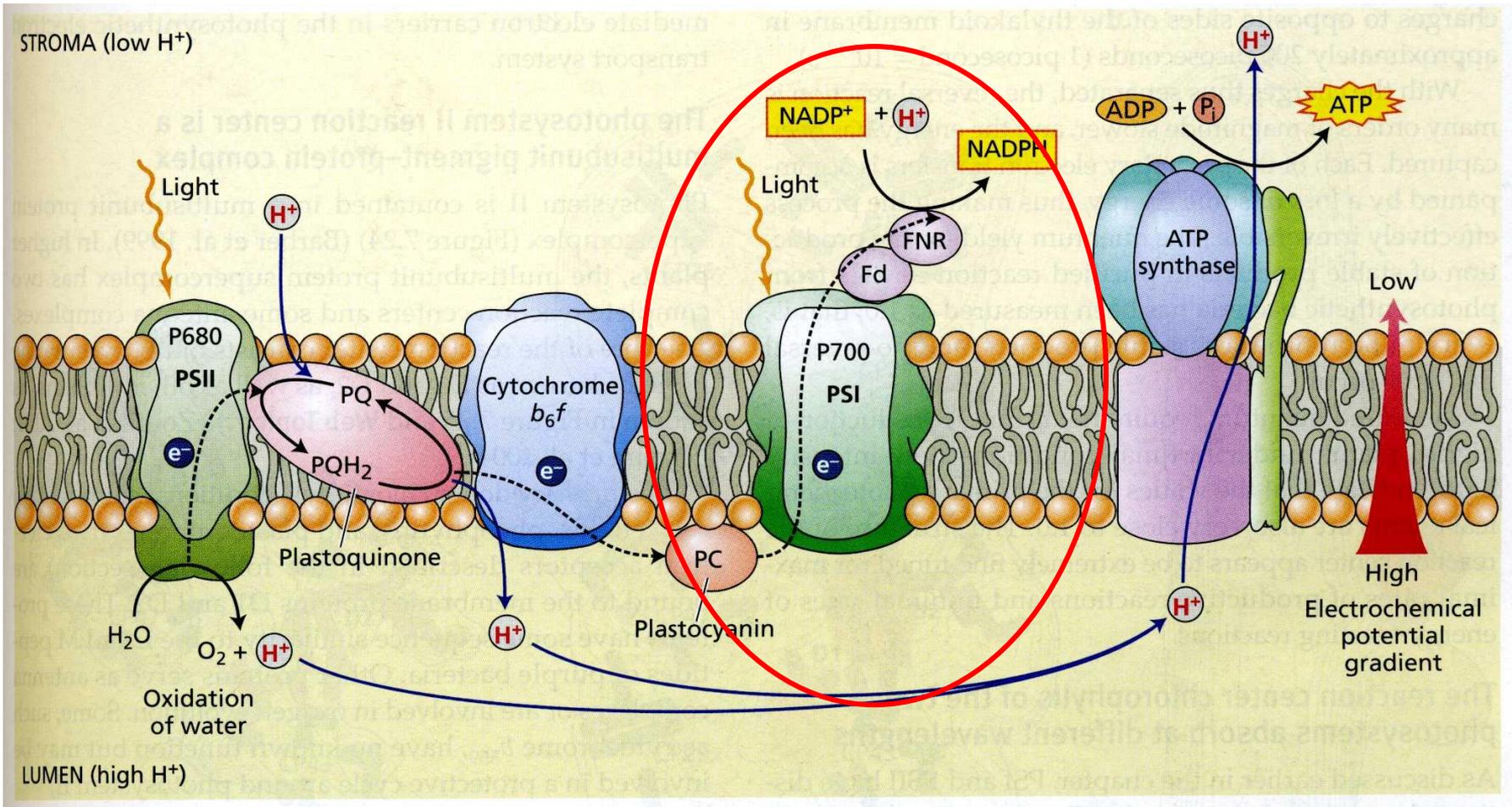
Plastocianina = proteina solubile
contenente rame

Per la formazione di PQH_2 vengono prelevati due protoni dello stroma

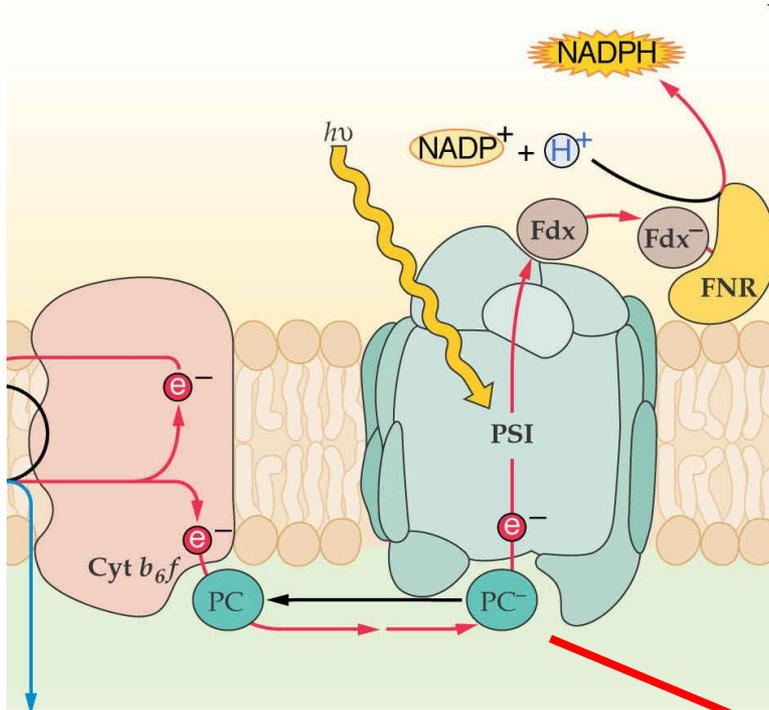
(B) Second turnover



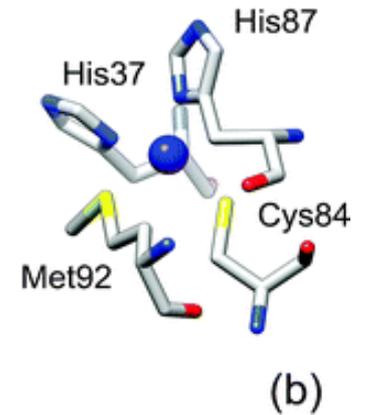
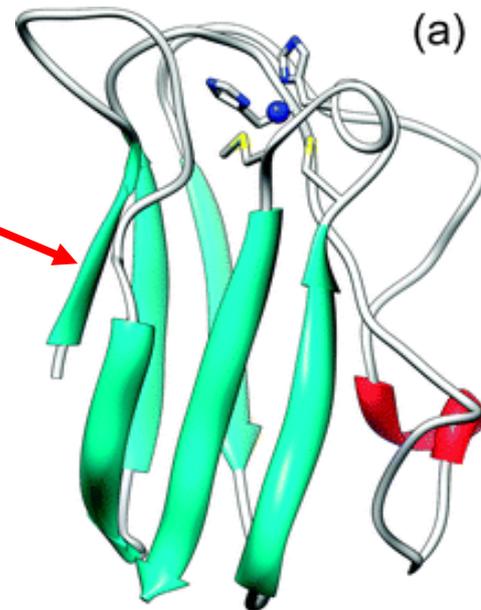
Risultato finale: 4 protoni traslocati e 2 elettroni trasferiti a due PC



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

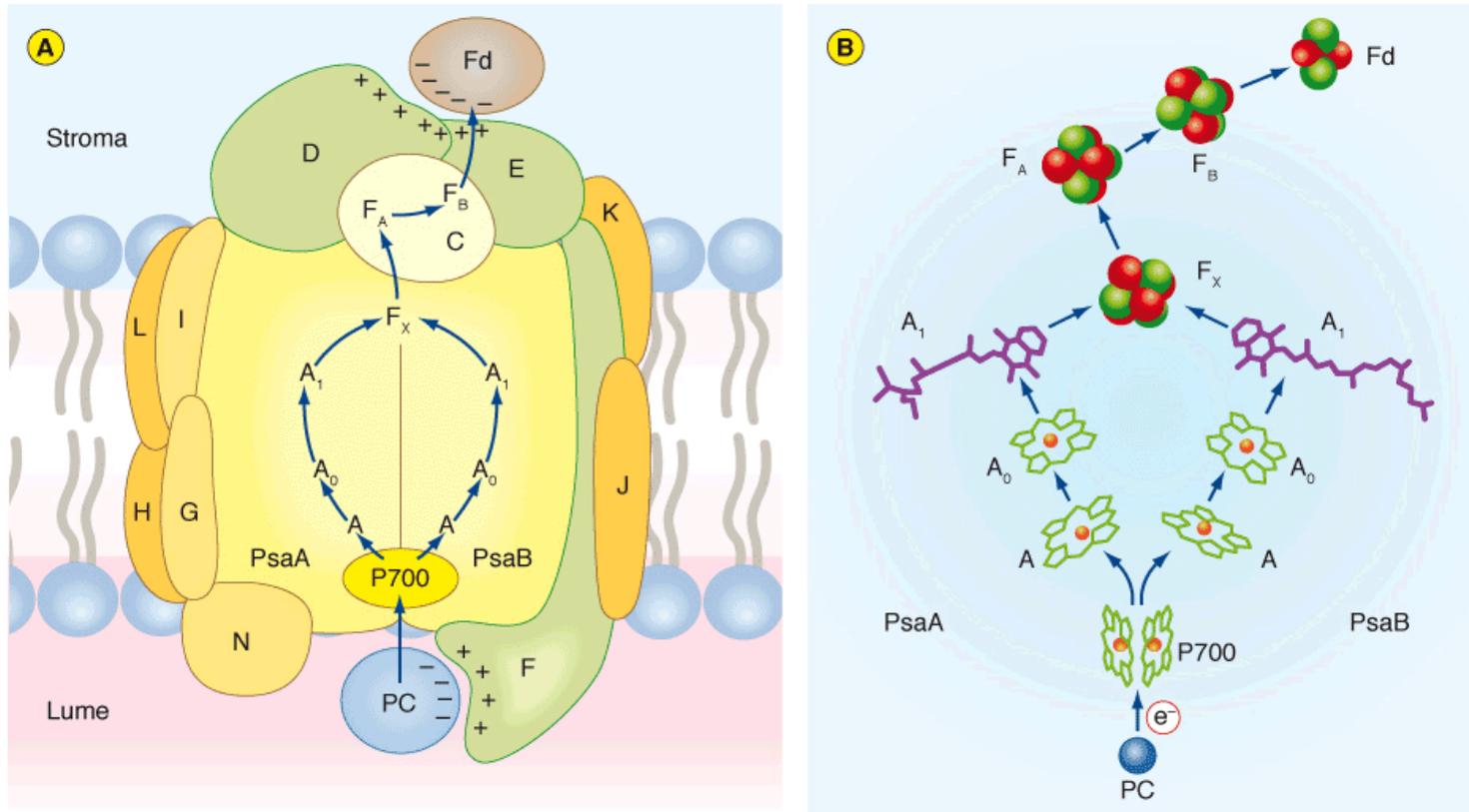
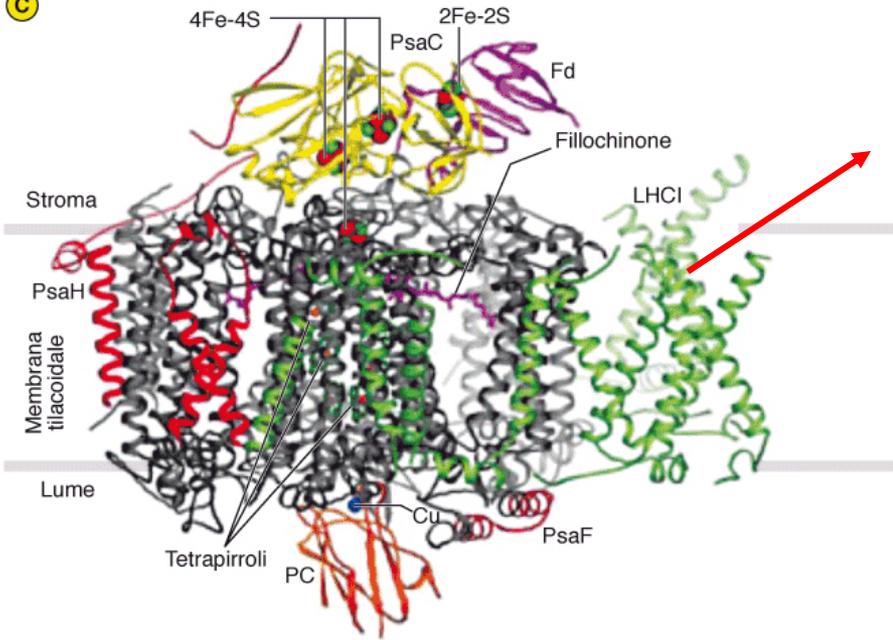


Figura 4.19A-B • (A) Modello strutturale del core del PSI. Sono rappresentate le due principali proteine (PsaA e PsaB), che legano i cofattori coinvolti nel flusso di elettroni del centro di reazione, e una serie di polipeptidi minori. Tra questi ultimi il polipeptide C, coinvolto nel trasferimento di 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

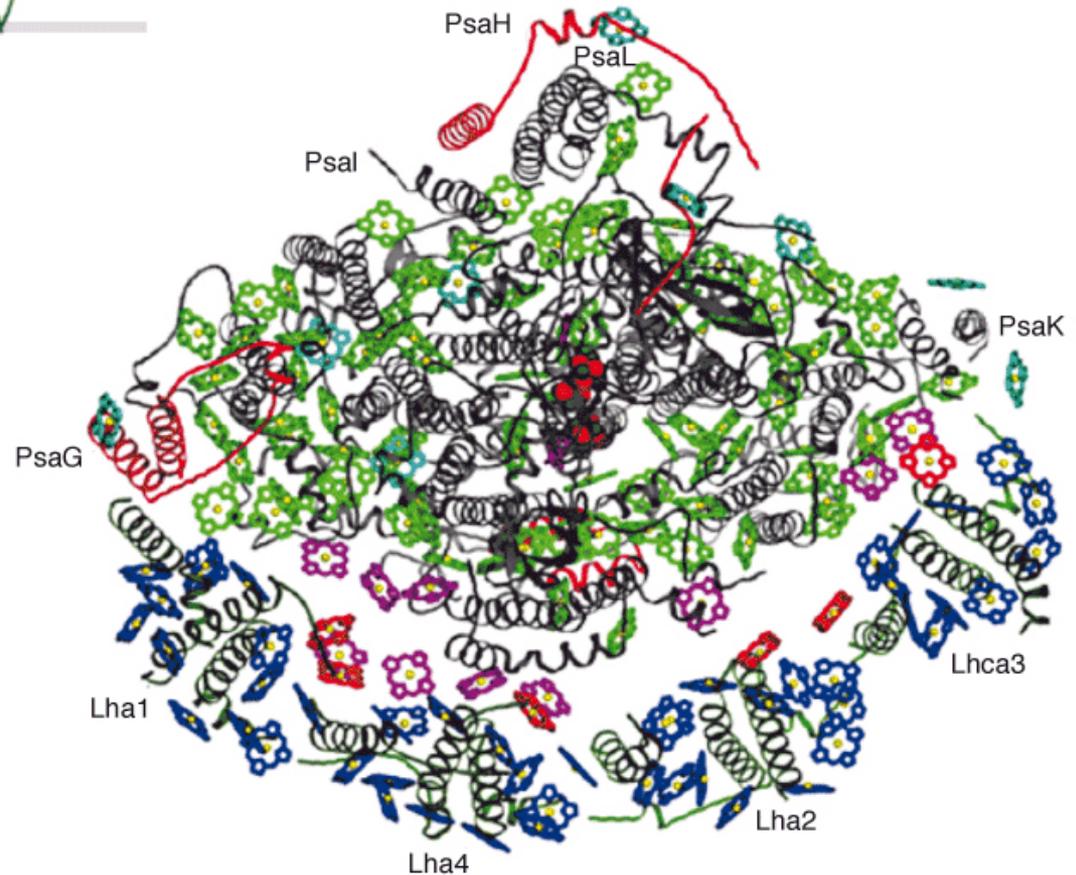


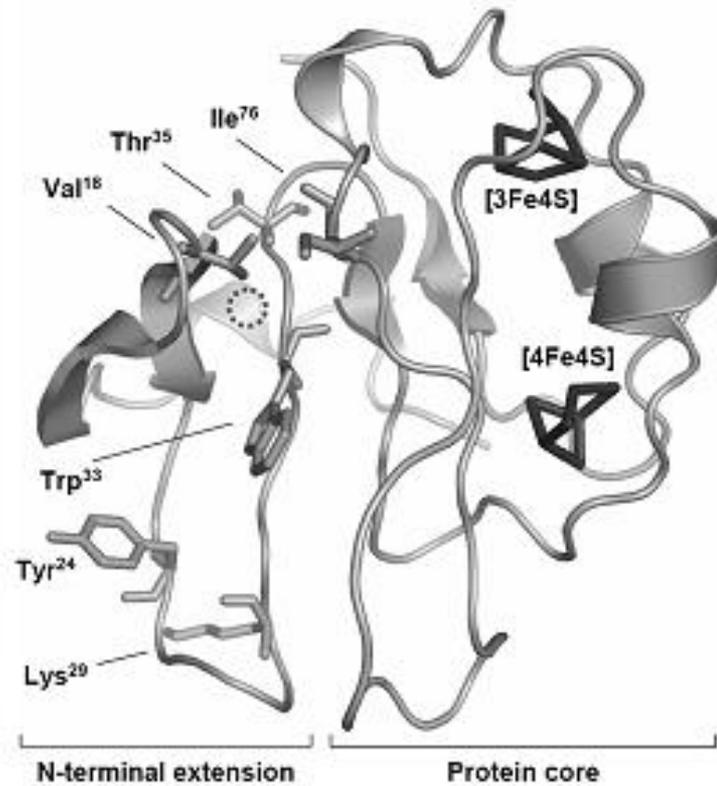
LHCI, antenna periferica di PSI

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.

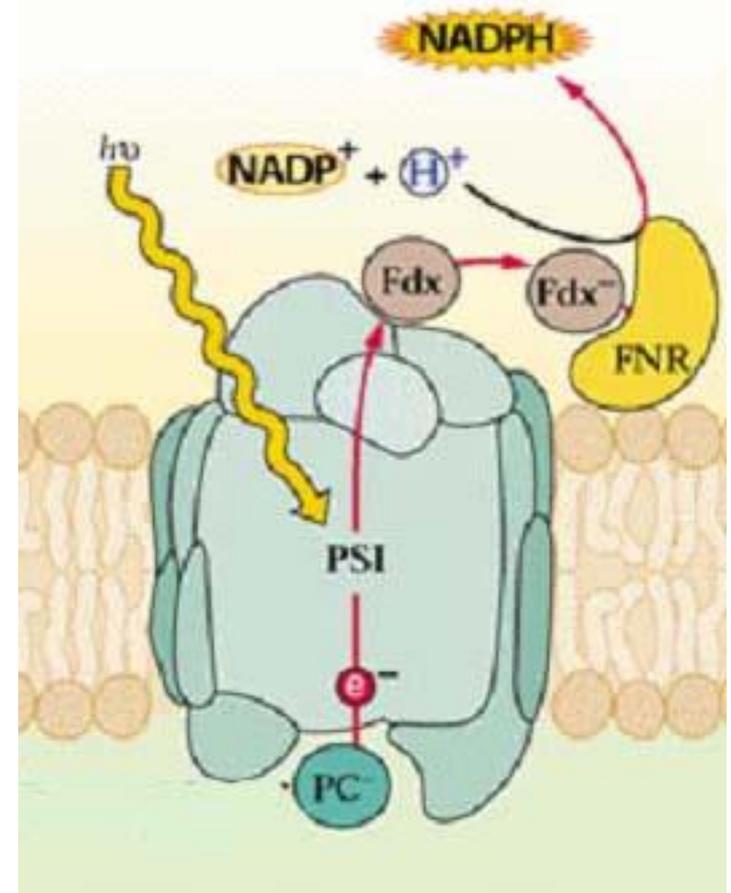
Monomeric.

La ferredossina non trasferisce gli elettroni direttamente al NADP^+

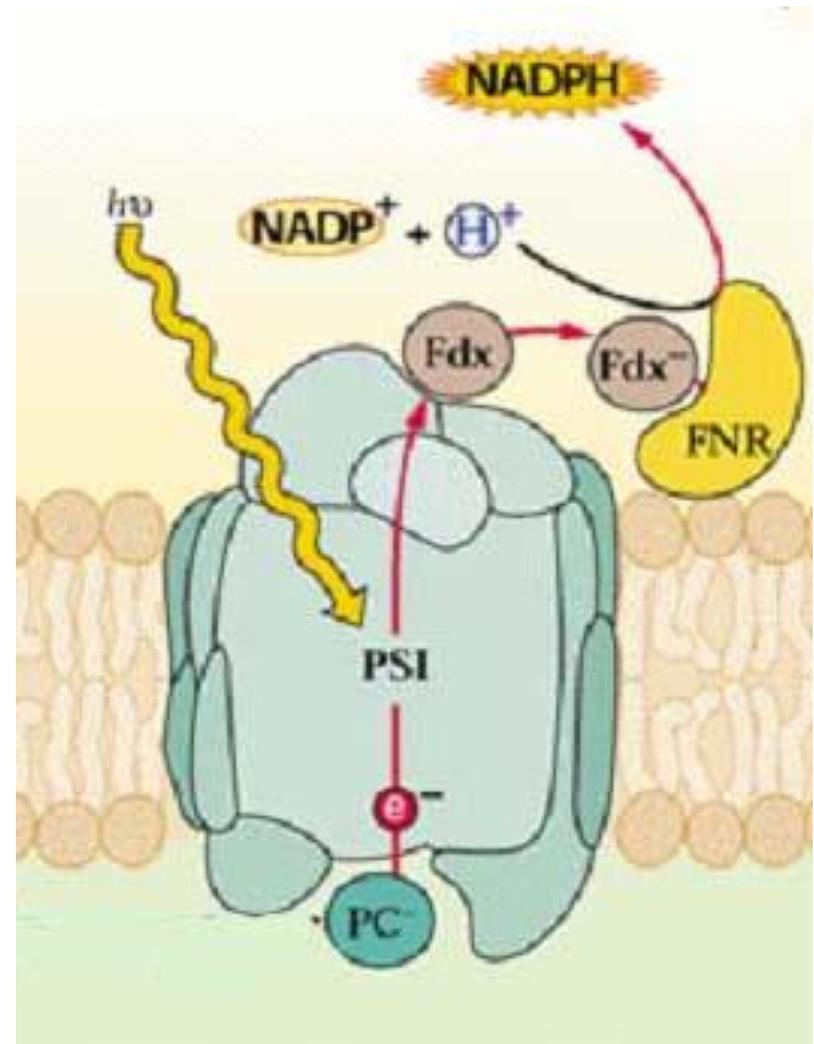
ma alla

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 (cedendo $2 e^-$)

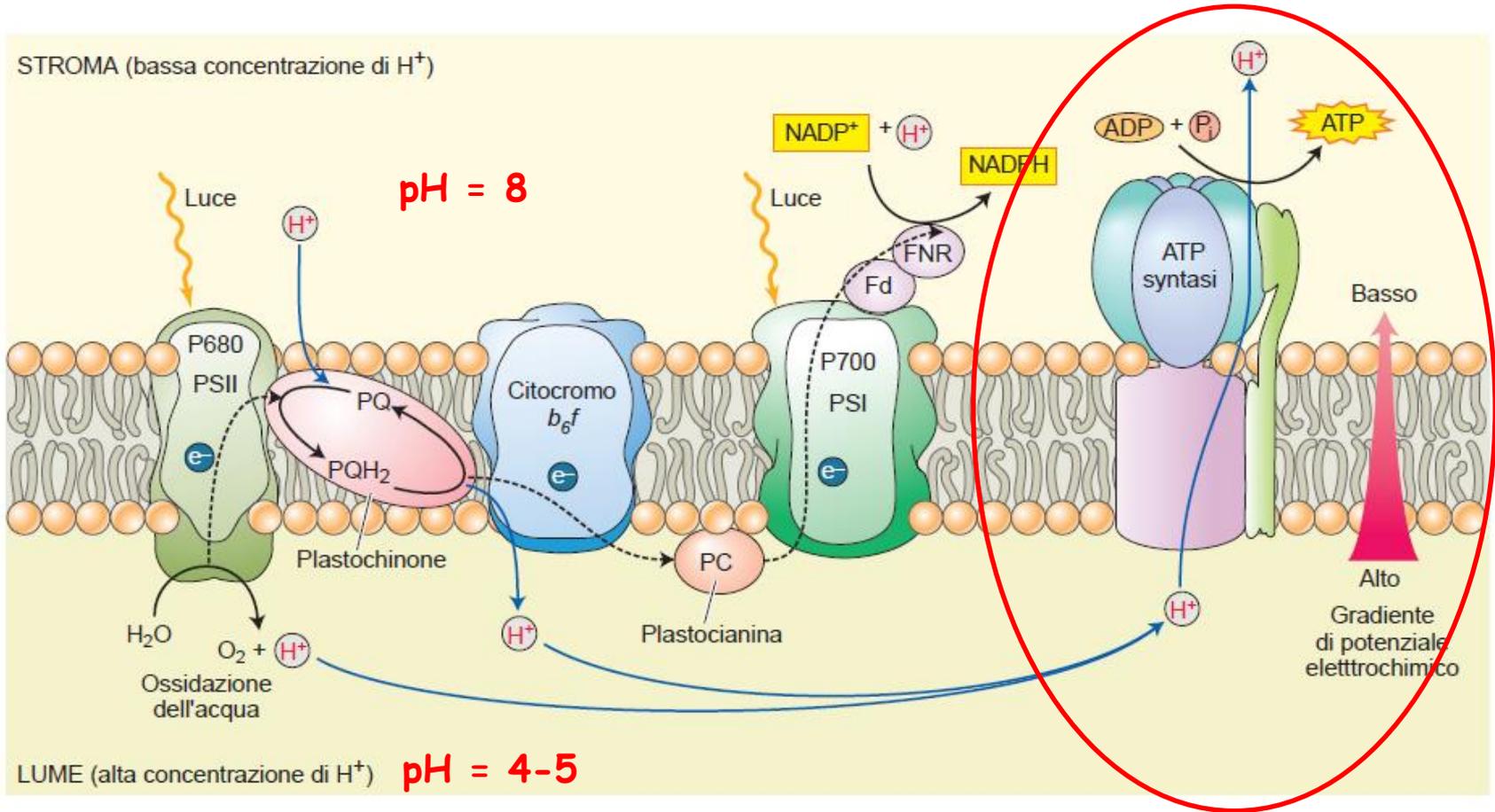


Durante la riduzione del NADP^+ a NADPH un protone viene prelevato dallo stroma



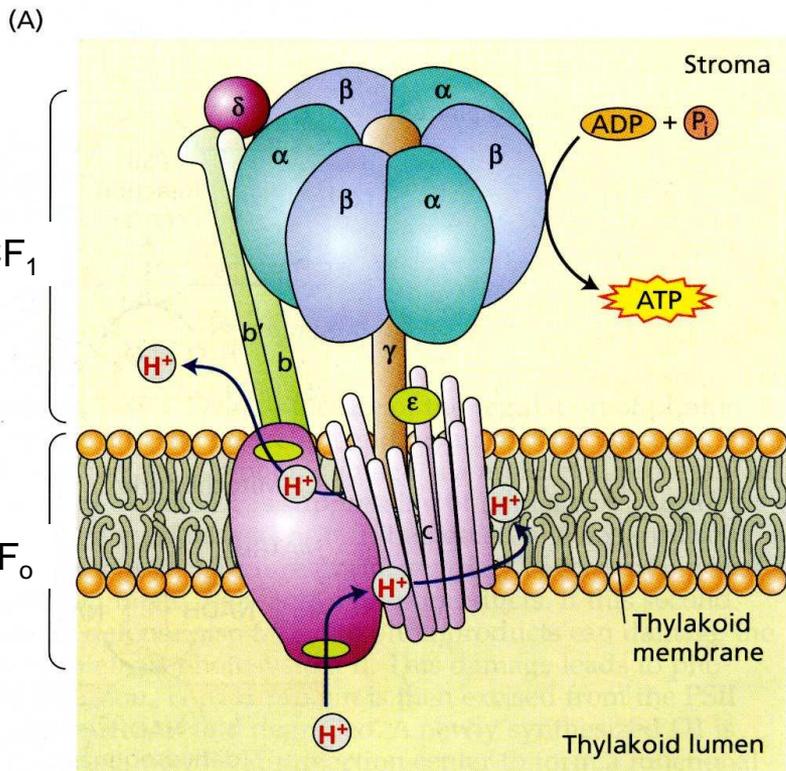
La **ferredossina** oltre a ridurre il NADP^+ fornisce elettroni per la **riduzione del nitrito** nel cloroplasto e per la **regolazione** di alcuni **enzimi del ciclo di Calvin**

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 fotoossidazione di due molecole di acqua)



ATP-sintasi del cloroplasto:

Canale protonico CF₀ costituito da 14 subunità c

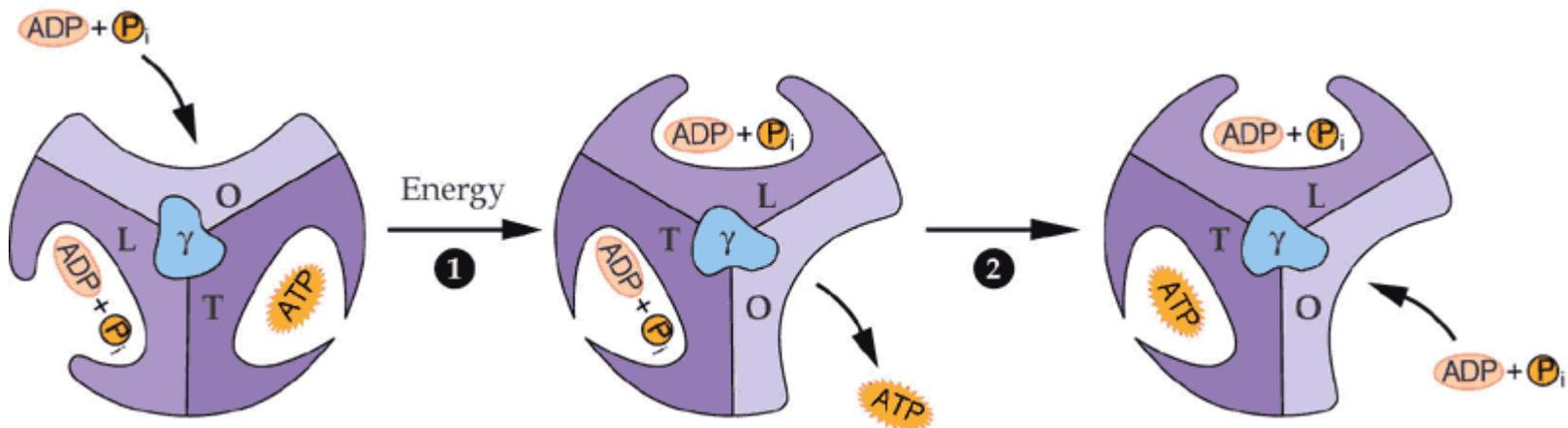
Richiesta una rotazione completa (14 H⁺) per la sintesi di 3 ATP

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**

È foto-dipendente: attivata dalla luce



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**

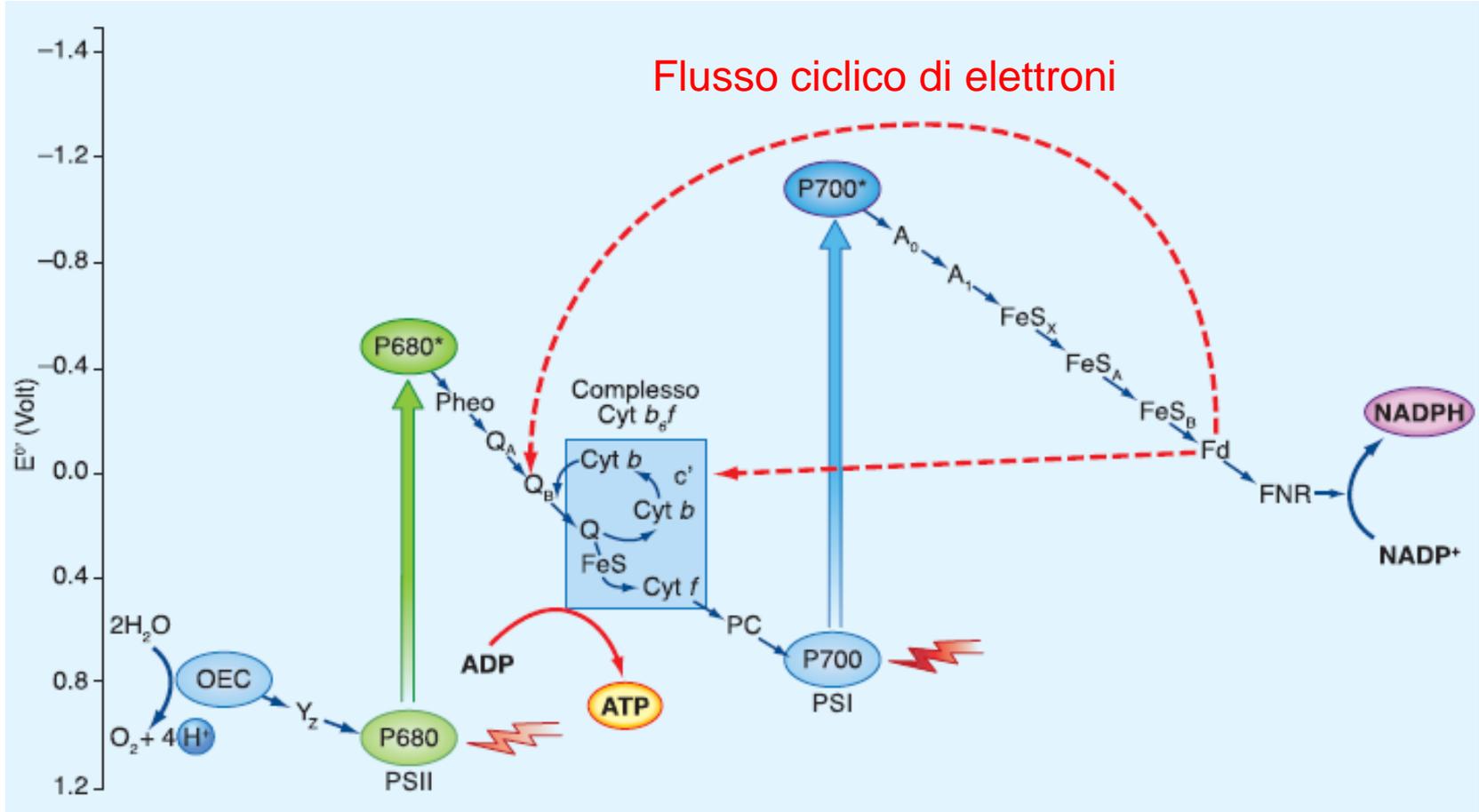
Il flusso lineare di elettroni è **insufficiente a sostenere il fabbisogno** del Ciclo di Calvin

Necessario un meccanismo per soddisfare il maggior fabbisogno di ATP

Flusso lineare vs flusso ciclico di elettroni

Flusso lineare: schema a Z (trasferimento vettoriale di e^-), 2 fotosistemi, libera O_2 , produce NADPH e ATP, fotofosforilazione lineare

Flusso ciclico: trasferimento ciclico di e^- , solo PSI, produce solo ATP, fotofosforilazione ciclica



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**

Due vie
alternative
conosciute

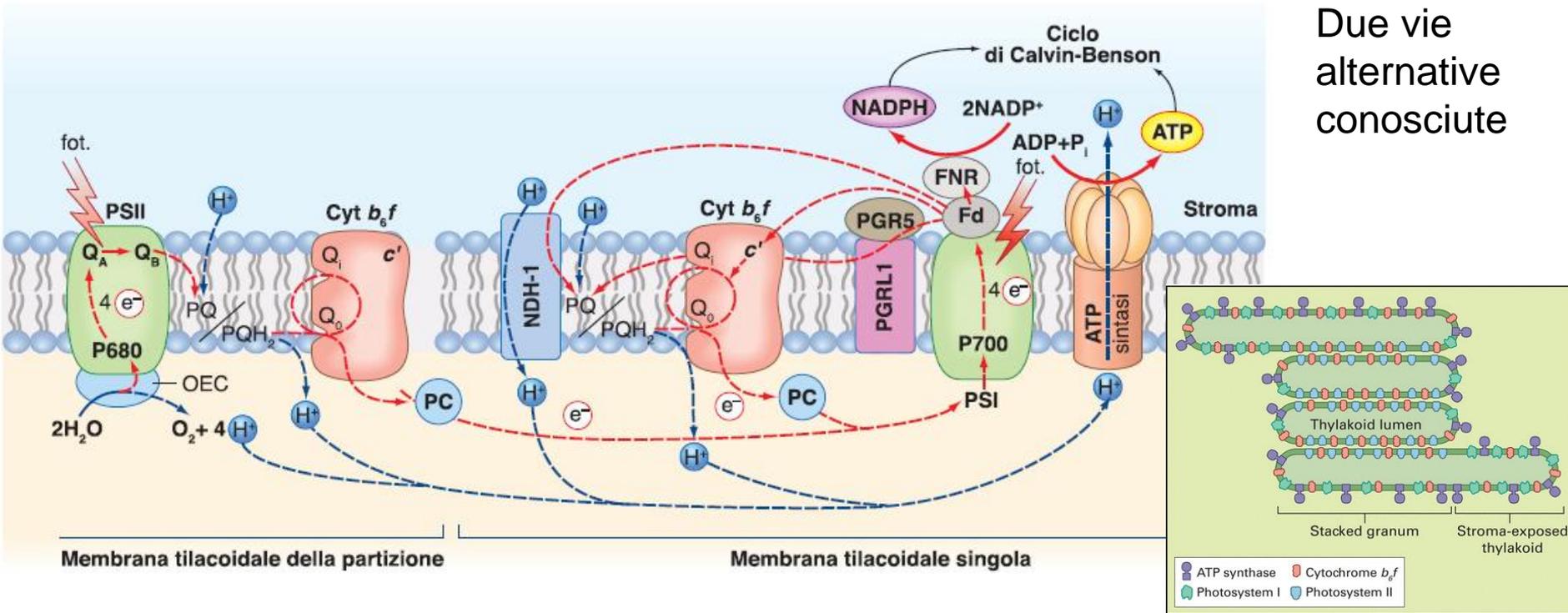


FIGURA 4.22 Vie di immissione di elettroni nel flusso ciclico attorno al PSI. (Le linee tratteggiate rosse indicano i flussi di elettroni, quelle tratteggiate blu i flussi di protoni). (Cyt b_6f = complesso citocromico b_6f , Fd = ferredossina, FNR = ferredossina-NADP⁺ riduttasi, fot = fotoni, NDH-1 = 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).

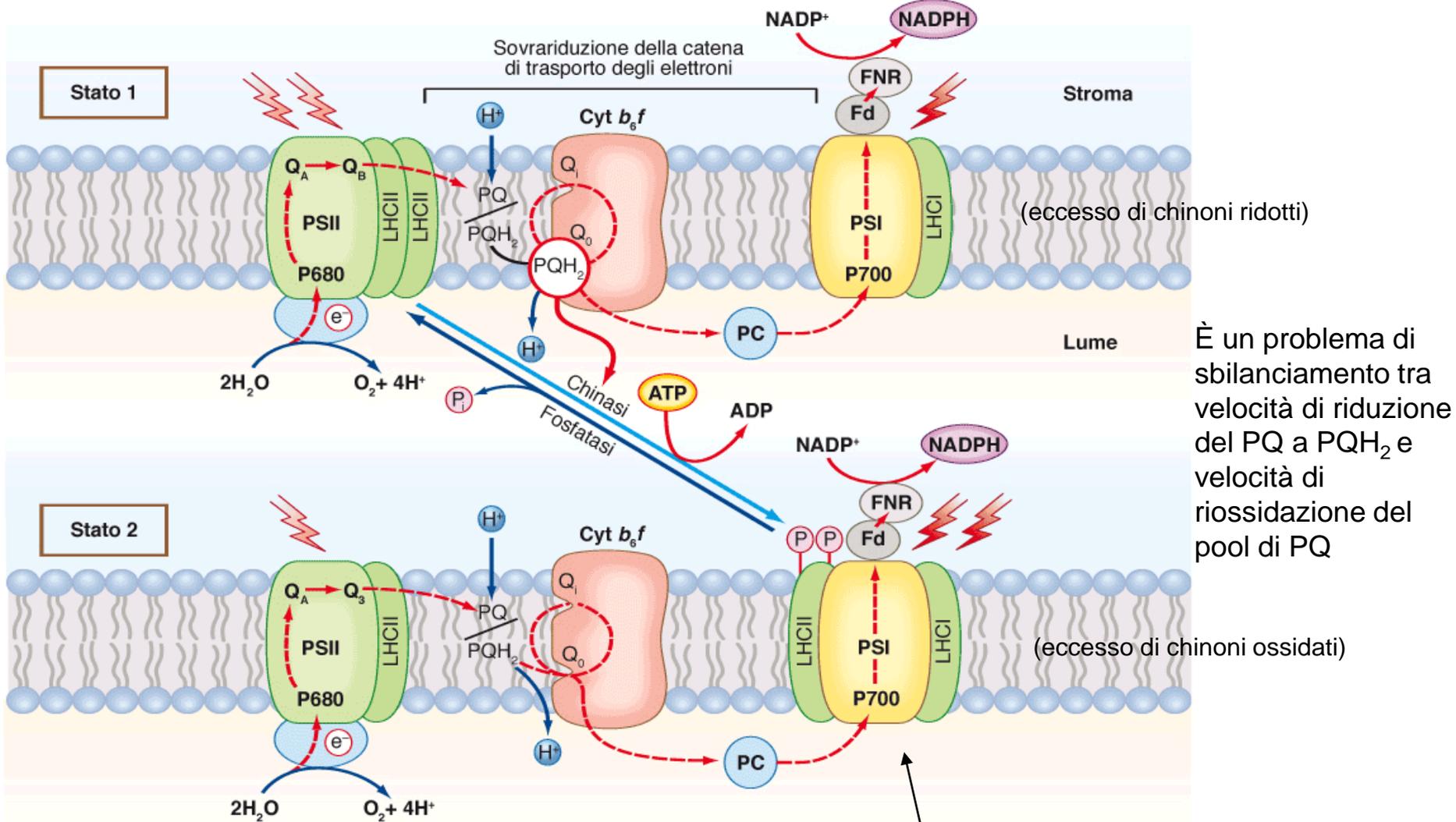
Cambiamenti dello spettro dell'energia radiante («qualità» della luce):

Portano a disequilibrio tra i due fotosistemi nell'energia assorbita

Esporrebbero il PSII al fotodanno (a causa della formazione di 1O_2)



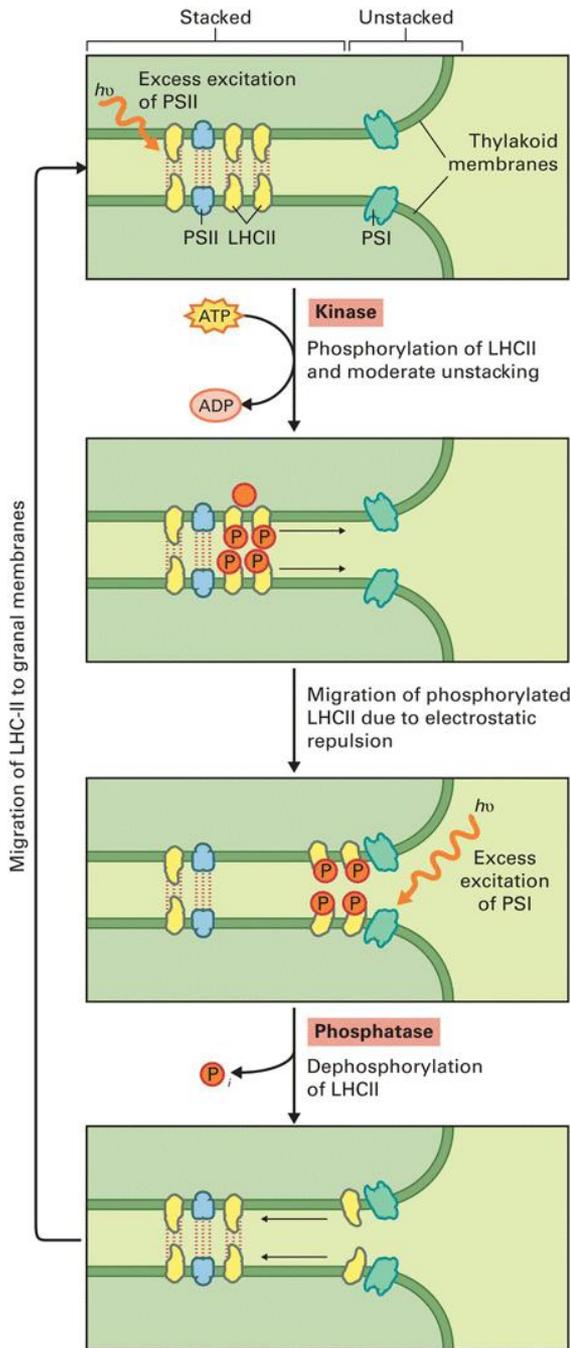
Il mantenimento (ottimizzazione) dell'equilibrio nella distribuzione dell'energia tra i due fotosistemi avviene tramite **le transizioni di stato**



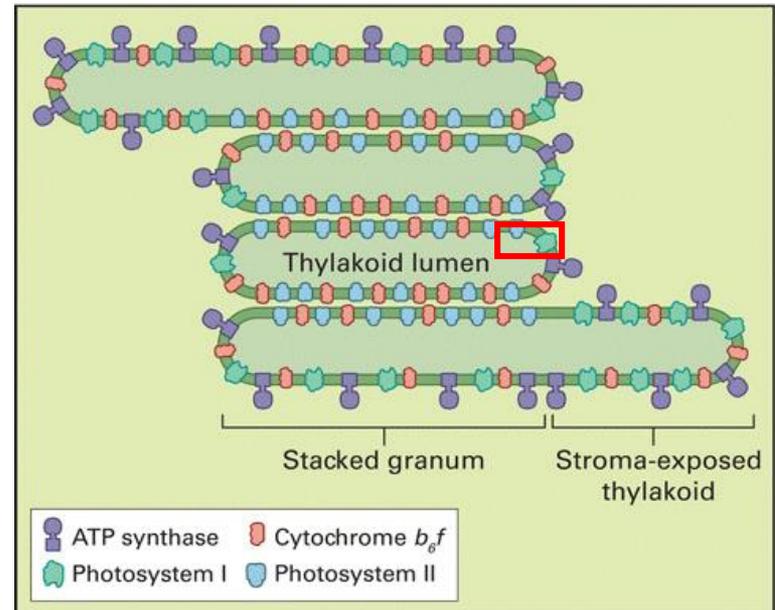
È un problema di sbilanciamento tra velocità di riduzione del PQ a PQH₂ e velocità di riossidazione del pool di PQ

In *Arabidopsis*:
 La proteina **chinasi** è **STN7**
 La proteina **fosfatasi** è **TAP38**

Supercomplessi PSI-LHCI-LHCII



Transizioni di stato rappresentazione spaziale



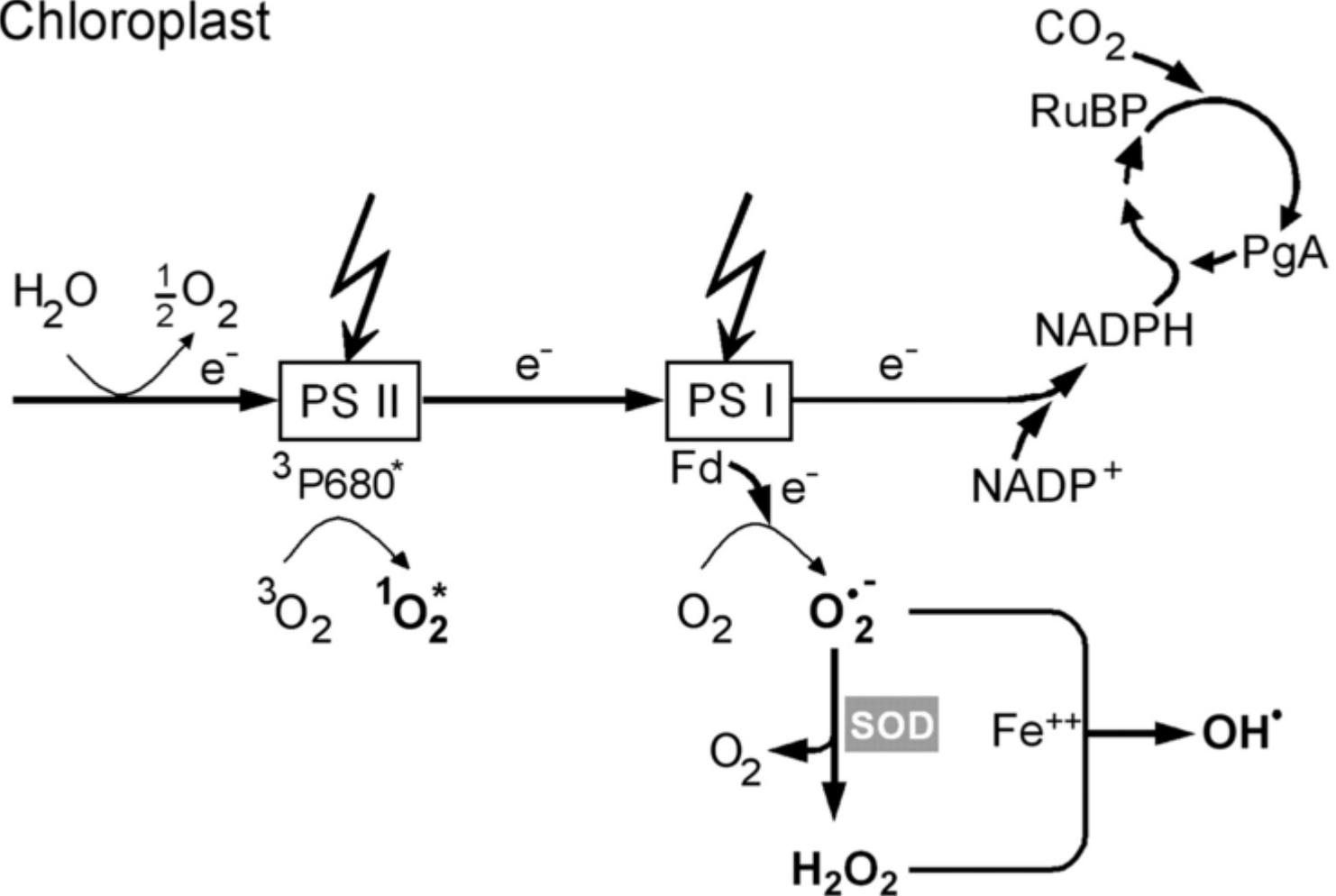
Meccanismi fotoprotettivi

contro l'eccesso di energia radiante

- Riduzione dell'assorbimento di radiazione luminosa
- Contrasto formazione di $^1\text{O}_2^*$ nel centro di reazione sovraeccitato
- Dissipazione dell'energia in eccesso

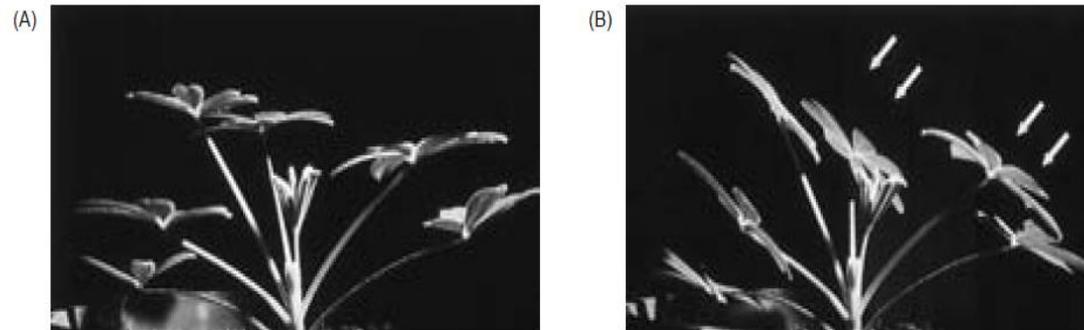
FOTOINIBIZIONE

Chloroplast

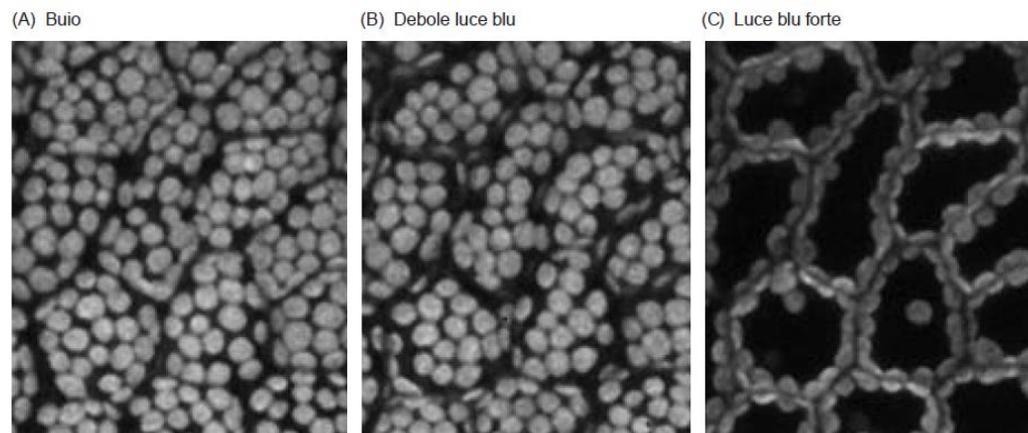


MECCANISMI FOTOPROTETTIVI PER LA RIDUZIONE DELL'ASSORBIMENTO DELLA LUCE:

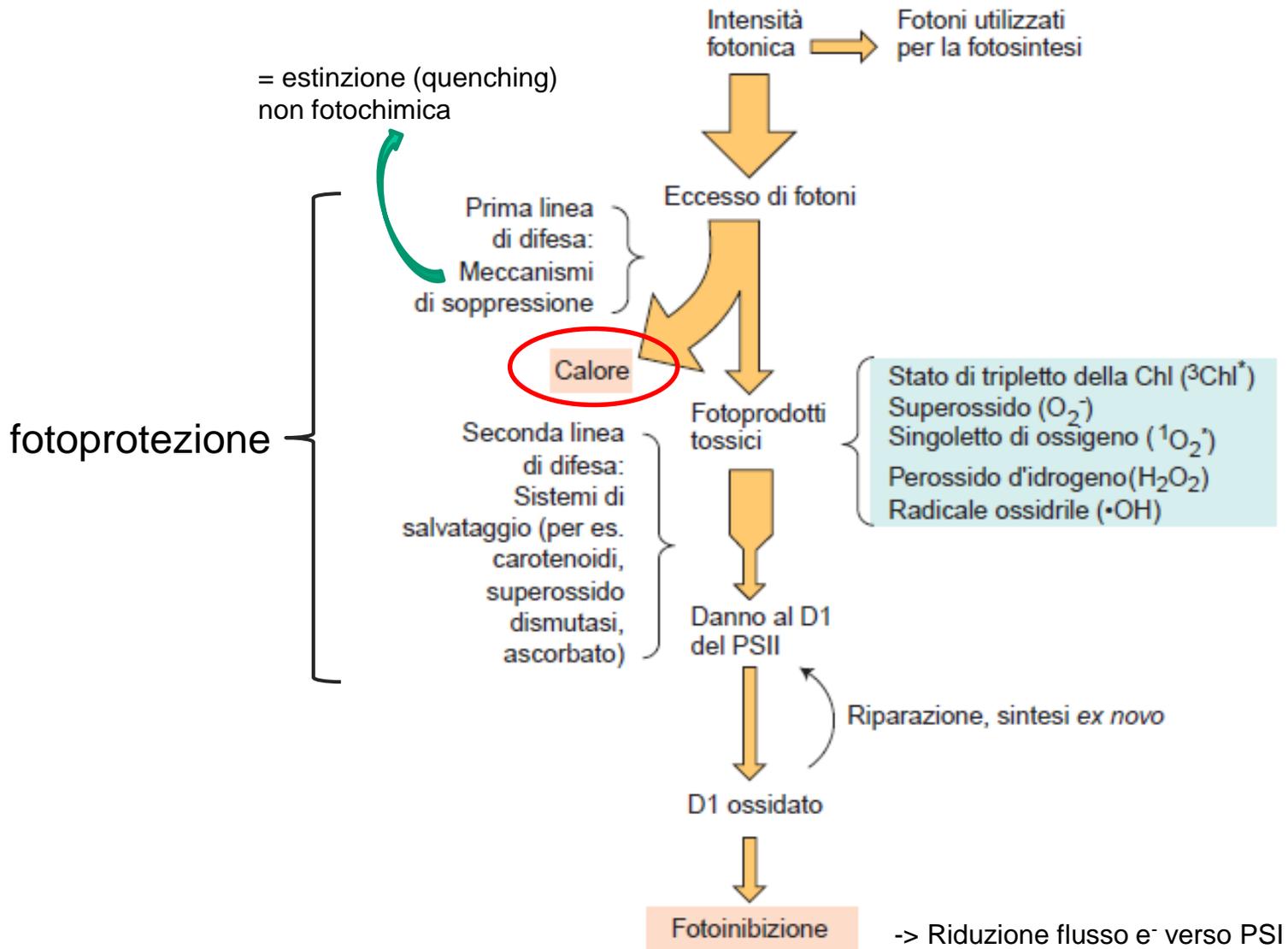
MOVIMENTI FOGLIARI: variazione dell'angolo di incidenza della luce



MOVIMENTI DEI CLOROPLASTI



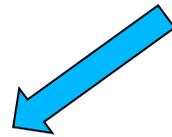
Meccanismi di protezione dal e riparazione del danno da eccesso di fotoni



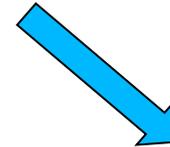
Regola il trasferimento di energia di eccitazione al centro di reazione

(NPQ = Non-Photochemical Quenching)

Estinzione non fotochimica: conversione di energia in eccesso in calore



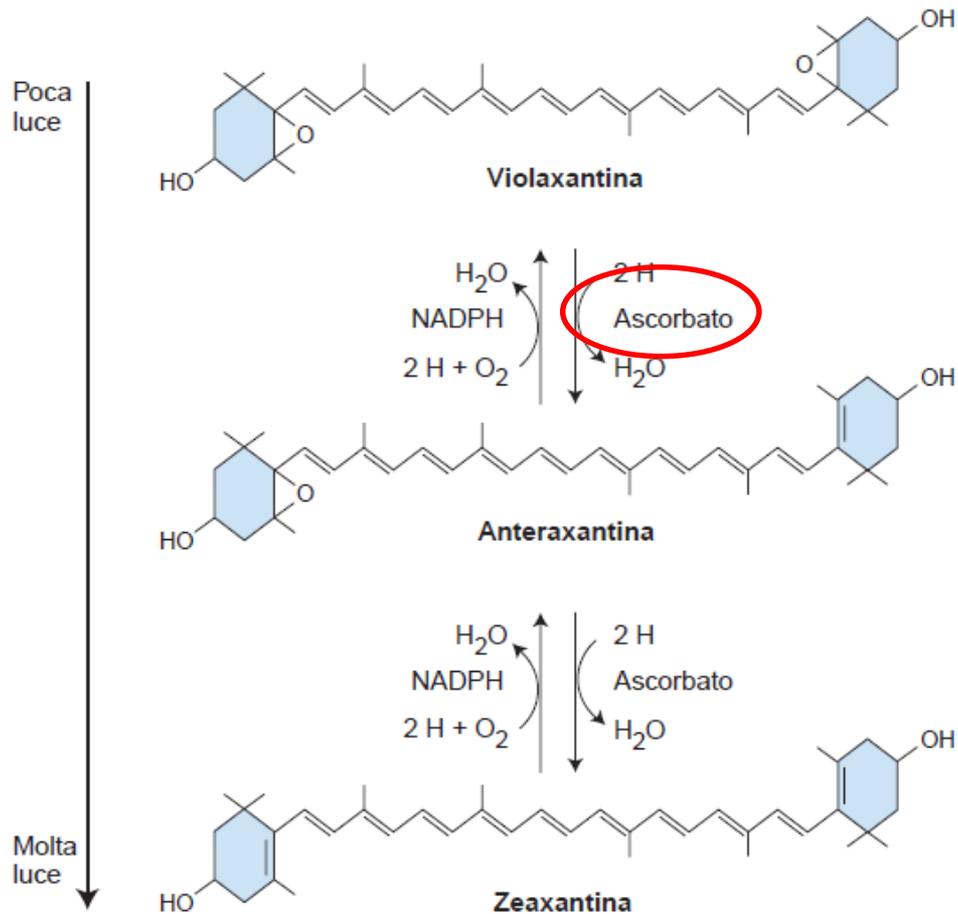
Quenching
zeaxantina-dipendente (qZ):
Ciclo delle xantofille



Quenching
dell'energia radiante
(qE)

Nota: anche il meccanismo delle transizioni di stato è spesso classificato come una tipologia di NPQ, ed è chiamato **qT**

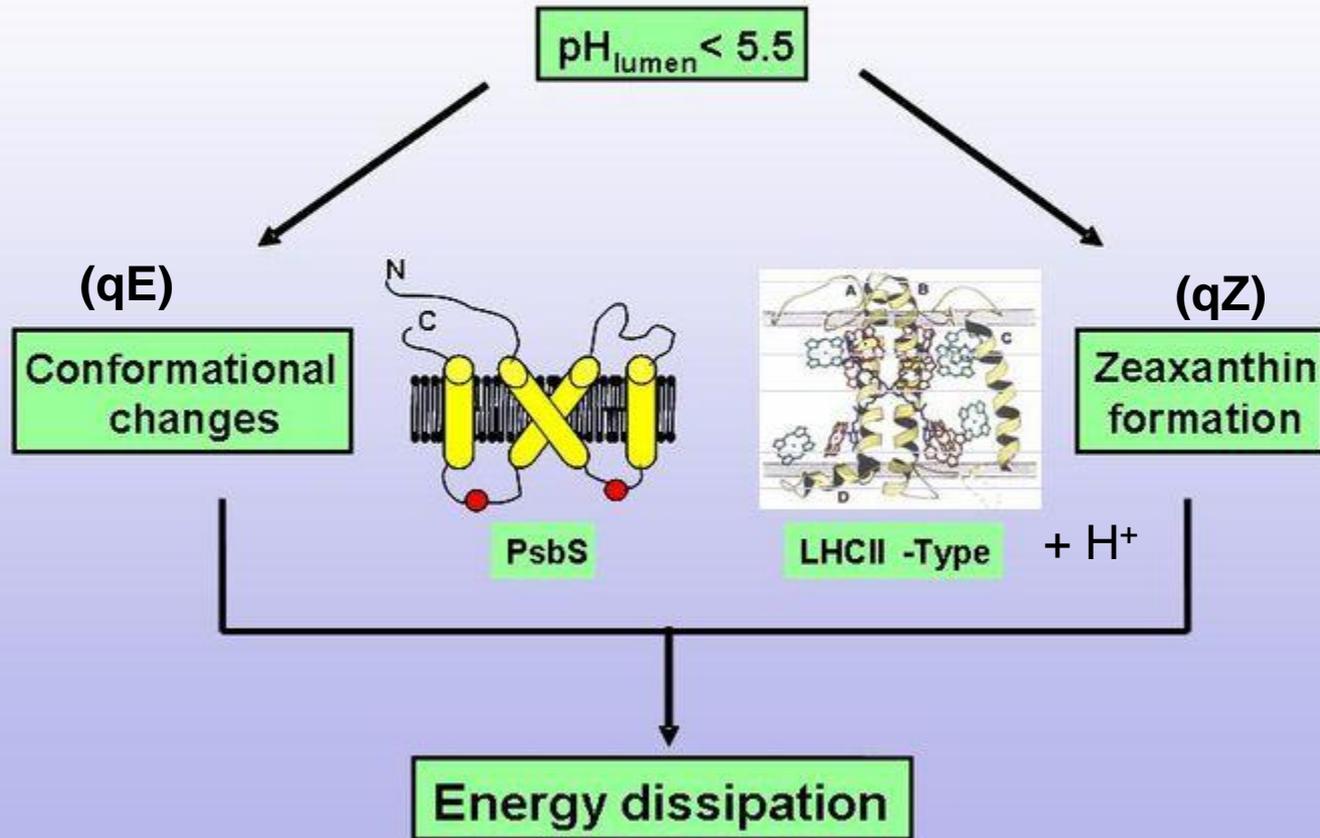
Ciclo delle xantofille



Reazioni di de-epossidazione

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

The pH-regulated mechanism of energy dissipation



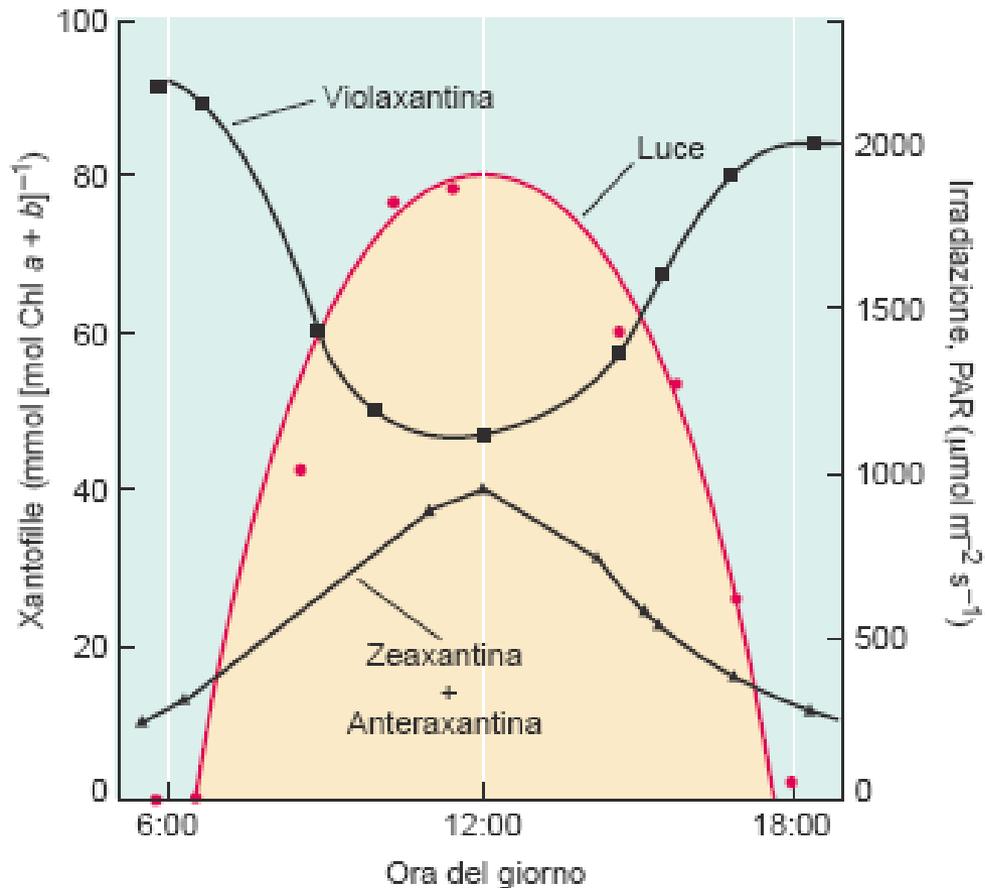


Figura 9.13 Variazioni giornaliere nel girasole (*Helianthus annuus*) nella composizione delle xantofille come risposta a cambiamenti di luce. Come aumenta la quantità di luce che cade su una foglia, una proporzione crescente di violaxantina è convertita ad antheraxantina e zeaxantina, dissipando quindi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