



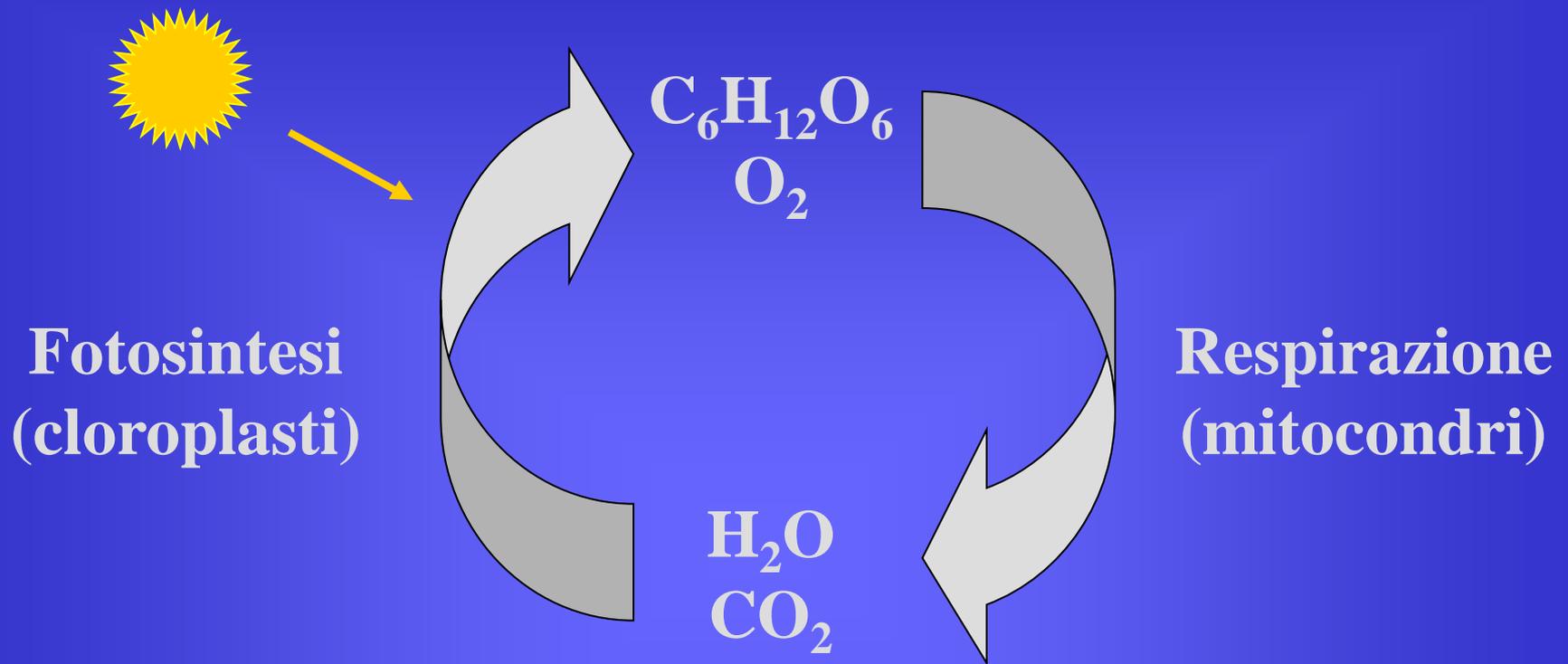
*Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche*



# L'energia negli esseri viventi: fotosintesi e respirazione viste dal punto di vista chimico

**Gianantonio Battistuzzi**

**La fotosintesi e la respirazione aerobica sono le principali fonti di energia per i sistemi biologici. Entrambi i processi trasformano energia acquisita esternamente (sotto forma di luce o cibo) in energia chimica, grazie alla creazione di gradienti transmembrani di concentrazione protonica che inducono la sintesi di ATP.**



## Fotosintesi



## Respirazione

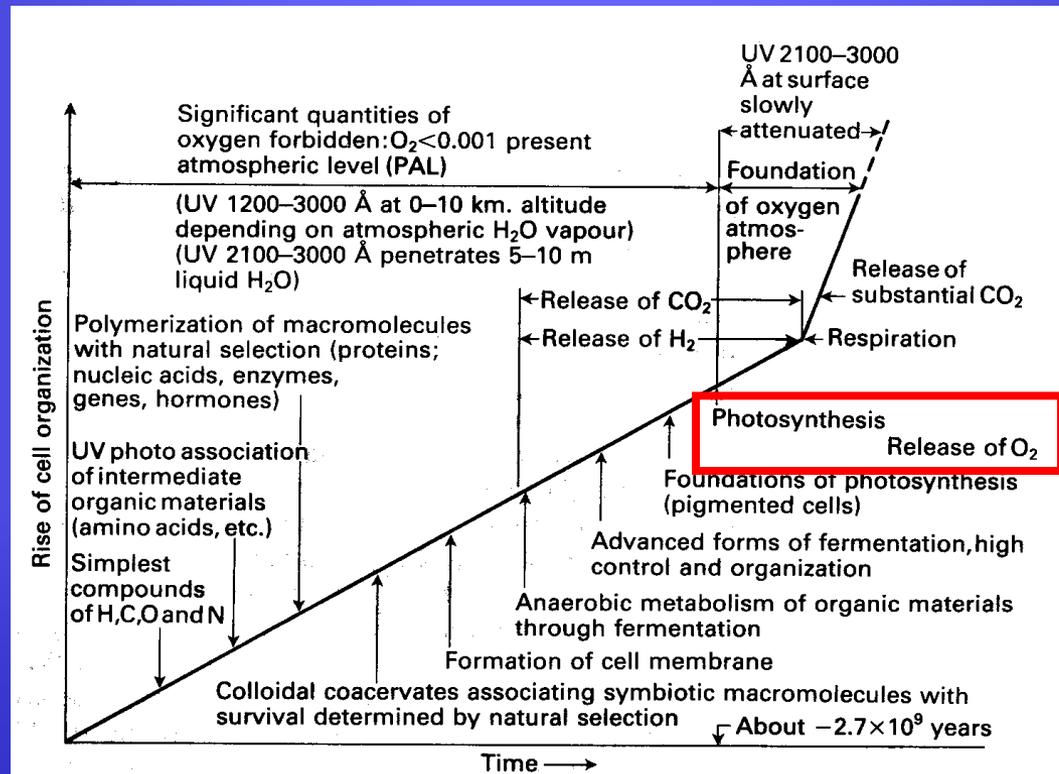


➤ formazione del pianeta Terra  $4.6 \times 10^9$  anni fa

➤ comparsa delle prime forme di vita (*Archea*, batteri procarioti)  $3.8 \times 10^9$  anni fa

➤ comparsa dei primi batteri fotosintetici

$2.7 \times 10^9$  anni fa



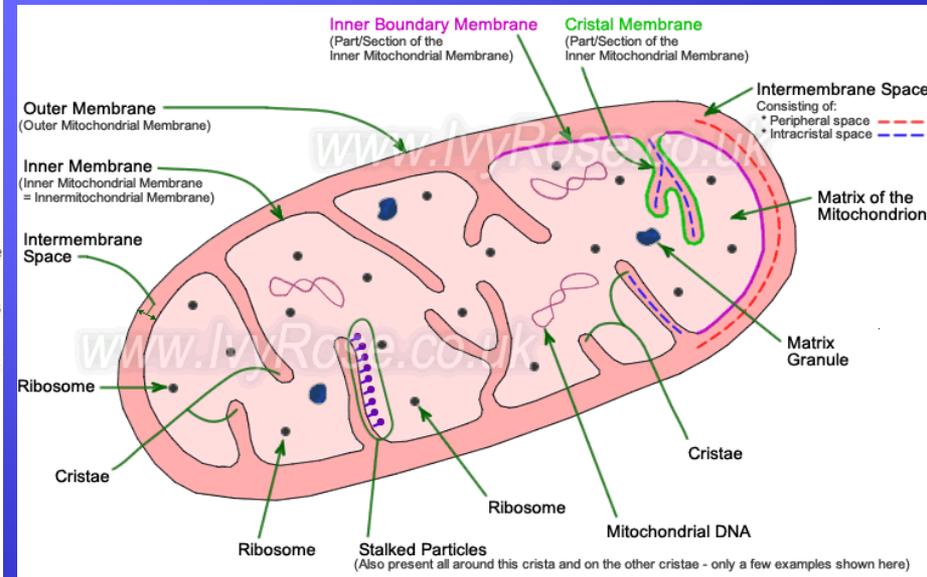
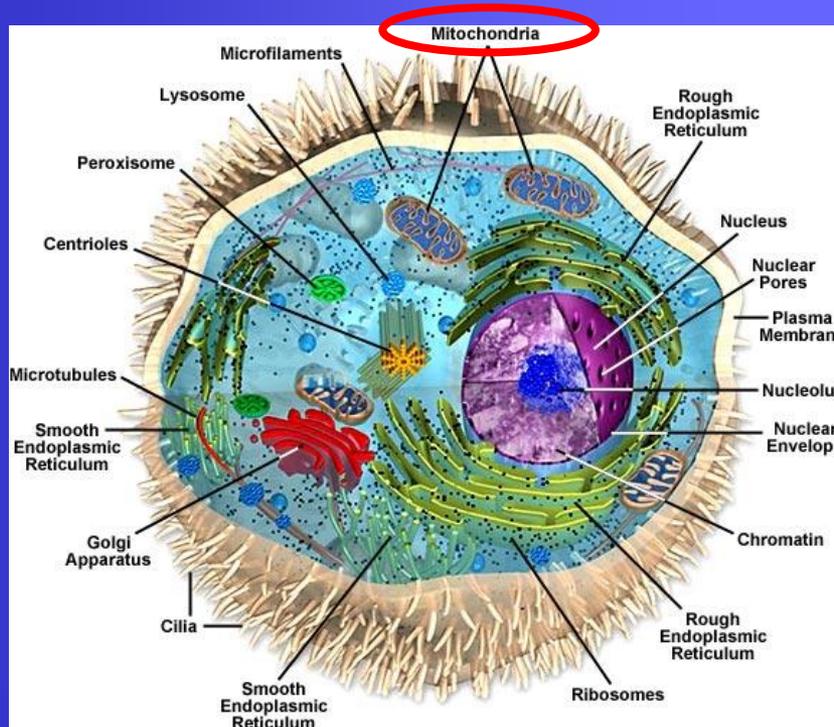
La comparsa di  $O_2$  (estremamente reattivo e velenoso) nell'atmosfera ha provocato

- il passaggio da condizioni riducenti a condizioni ossidanti
- il cambiamento delle forme disponibili degli elementi essenziali

Element	Reducing environment	Oxidizing environment
Iron	Fe(II) (high)	Fe(III) (low)
Copper	As sulphide (low)	Cu(II) (moderate)
Sulphur	$HS^-$ (high)	$SO_4^{2-}$ (high)
Molybdenum	$[MoO_nS_{4-n}]^{2-}$ , $MoS_2$ (low)	$MoO_4^{2-}$ (moderate)
Vanadium	$V^{3+}$ , V(IV) sulphides	$VO_4^{3-}$ (moderate)

- la scomparsa delle forme di vita non in grado di limitare i danni dovuti ad  $O_2$
- la colonizzazione della Terra da parte delle forme di vita in grado di sfruttare  $O_2$  per i processi metabolici (respirazione)

Il metabolismo degli organismi eterotrofi si basa sull'ossidazione degli atomi di C contenuti in molecole organiche da parte di O<sub>2</sub>

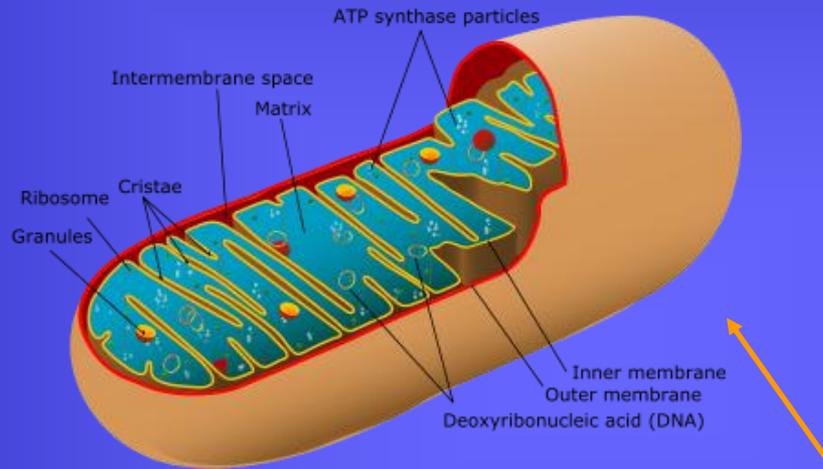




**Perché il CH<sub>4</sub> brucia, mentre gli organismi che respirano non lo fanno?**

**La respirazione è un processo compartimentalizzato, in cui le semireazioni di ossidazione delle molecole organiche e di riduzione di O<sub>2</sub> avvengono in due zone distinte della cellula, che sono collegate da un sistema di trasferimento elettronico, che permette di convertire l'energia prodotta in ATP.**

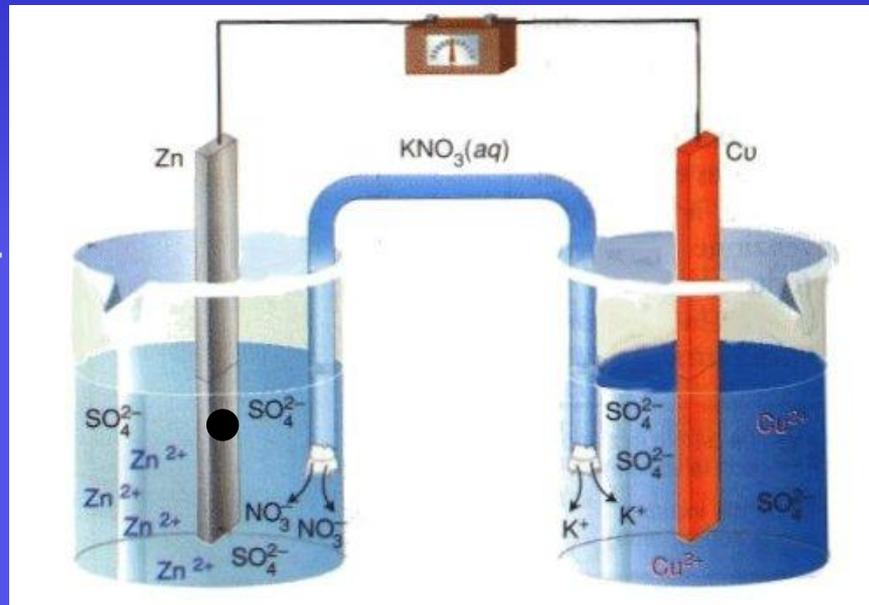
# Glicolisi e ciclo dell'acido citrico



## Fosforilazione ossidativa



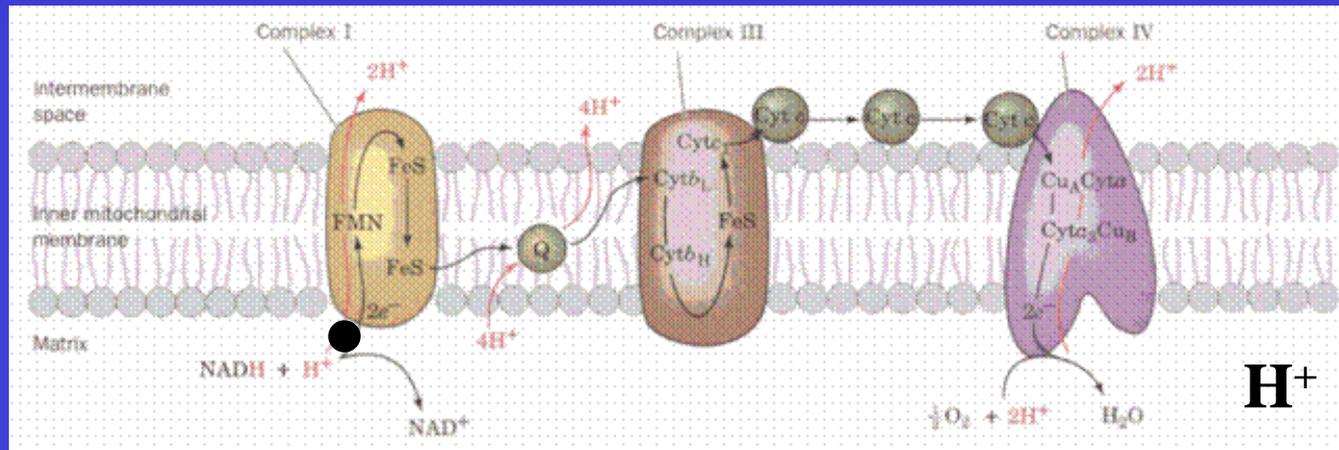
L'energia liberata nel corso di tale percorso è utilizzata indurre la sintesi di ATP partendo da ADP.



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ}}$$

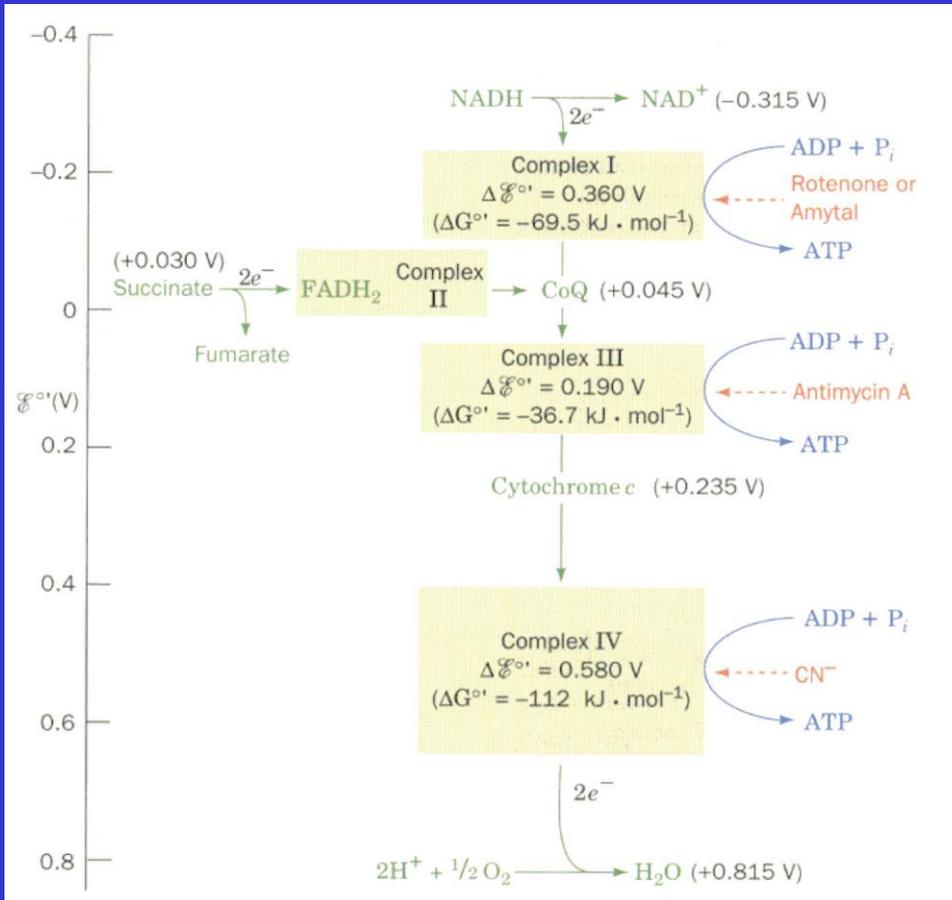
Gli elettroni liberati dall'ossidazione di  $\text{Zn}^{\circ}$  passano attraverso un filo metallico (conduttore di 1° specie) per andare a ridurre  $\text{Cu}^{2+}$ , generando una corrente elettrica. In questo modo si è ottenuta la conversione di energia chimica in energia elettrica

# Fosforilazione ossidativa



Gli  $e^-$  ottenuti dalla riossidazione di  $NADH$  e  $FADH_2$  entrano in una catena di trasporto elettronico, costituita da più di 10 centri redox con potenziali progressivamente crescenti, facenti parte di proteine di membrana e mobili, prima di ridurre  $O_2$  ad  $H_2O$ .

L'energia liberata nel corso di tale percorso è utilizzata per pompare  $H^+$  attraverso la membrana mitocondriale, creando un gradiente transmembranico di concentrazione protonica, in grado di indurre la sintesi di ATP.



**1 NADH  $\Rightarrow$  3 ATP**

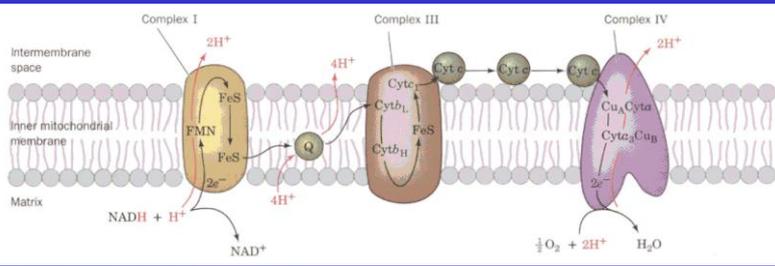
**1 FADH<sub>2</sub>  $\Rightarrow$  2 ATP**



**Nel corso della fosforilazione ossidativa, dall'ossidazione di una molecola di C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> si ottengono 34 molecole di ATP**

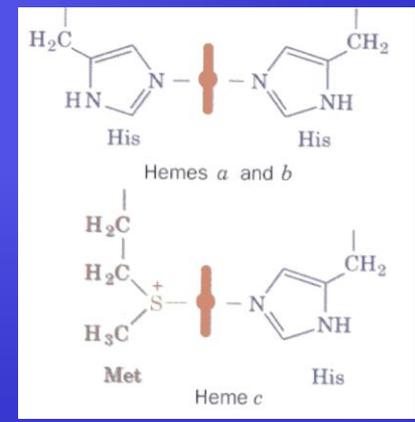
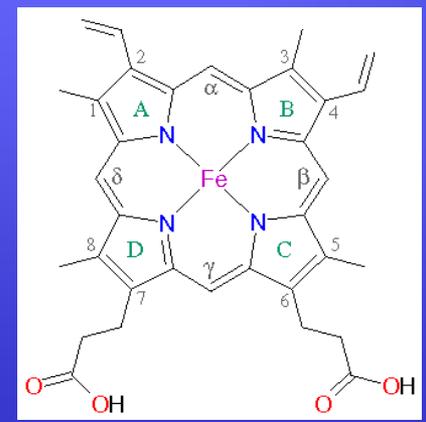
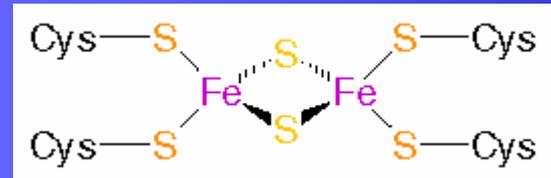
$$\Delta E^{\circ'} = 1.130 \text{ V}$$

**resa 70% circa**



La grande maggioranza dei centri redox che fanno parte della catena di trasporto elettronico mitocondriale contengono ioni metallici

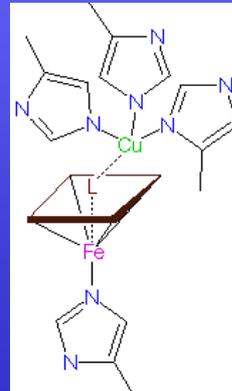
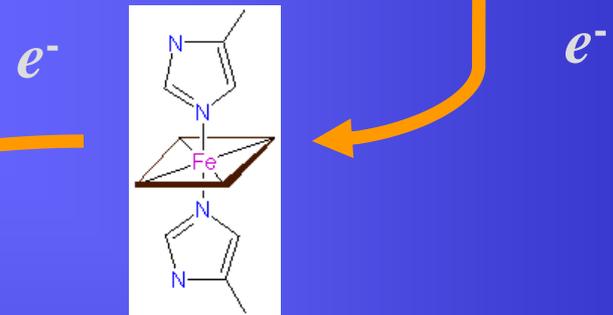
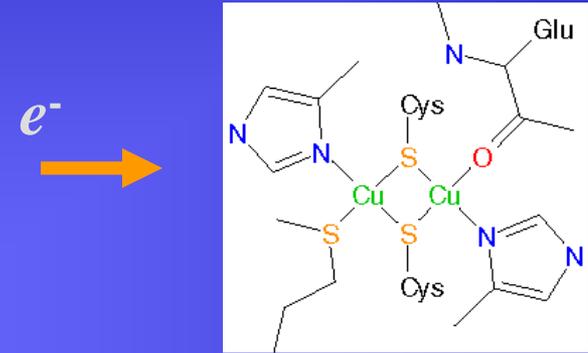
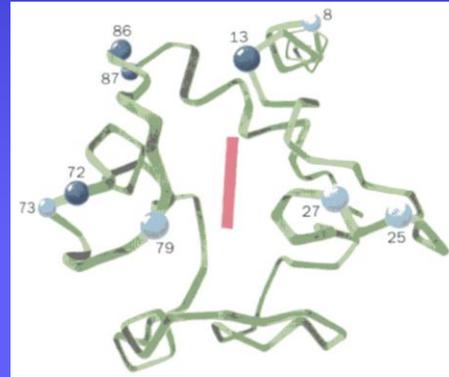
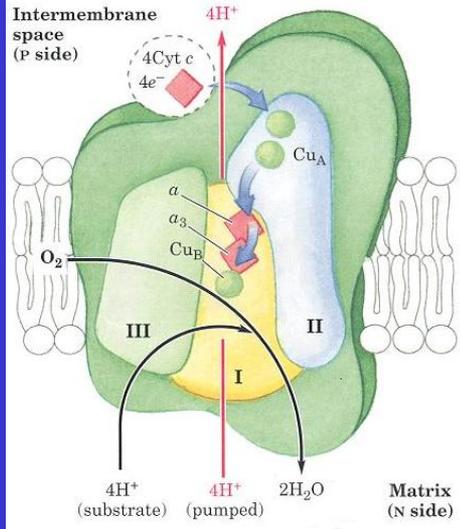
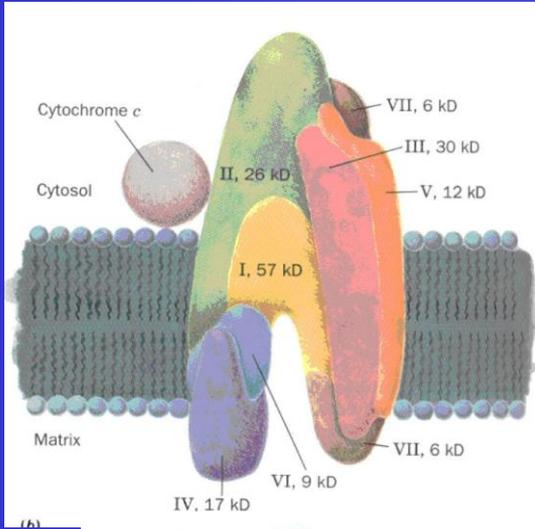
Component	$E^{\circ\prime}$ (V)
NADH	-0.315
Complex I (NADH-CoQ reductase; 850 kD, 26 subunits):	
FMN	?
(Fe-S)N-1a	-0.380
(Fe-S)N-1b	-0.250
(Fe-S)N-2	-0.030
(Fe-S)N-3,4	-0.245
(Fe-S)N-5,6	-0.270
Succinate	0.030
Complex II (succinate-CoQ reductase; 127 kD, 5 subunits):	
FAD	-0.040
(Fe-S)S-1	-0.030
(Fe-S)S-2	-0.245
(Fe-S)S-3	0.060
Cytochrome $b_{560}$	-0.080
Coenzyme Q	0.045
Complex III (CoQ-cytochrome $c$ reductase; 280 kD, 10 subunits):	
Cytochrome $b_H$ ( $b_{562}$ )	0.030
Cytochrome $b_L$ ( $b_{566}$ )	-0.030
(Fe-S)	0.280
Cytochrome $c_1$	0.215
Cytochrome $c$	0.235
Complex IV (cytochrome $c$ oxidase; ~200 kD, 6-13 subunits):	
Cytochrome $a$	0.210
$Cu_A$	0.245
$Cu_B$	0.340
Cytochrome $a_3$	0.385
$O_2$	0.815

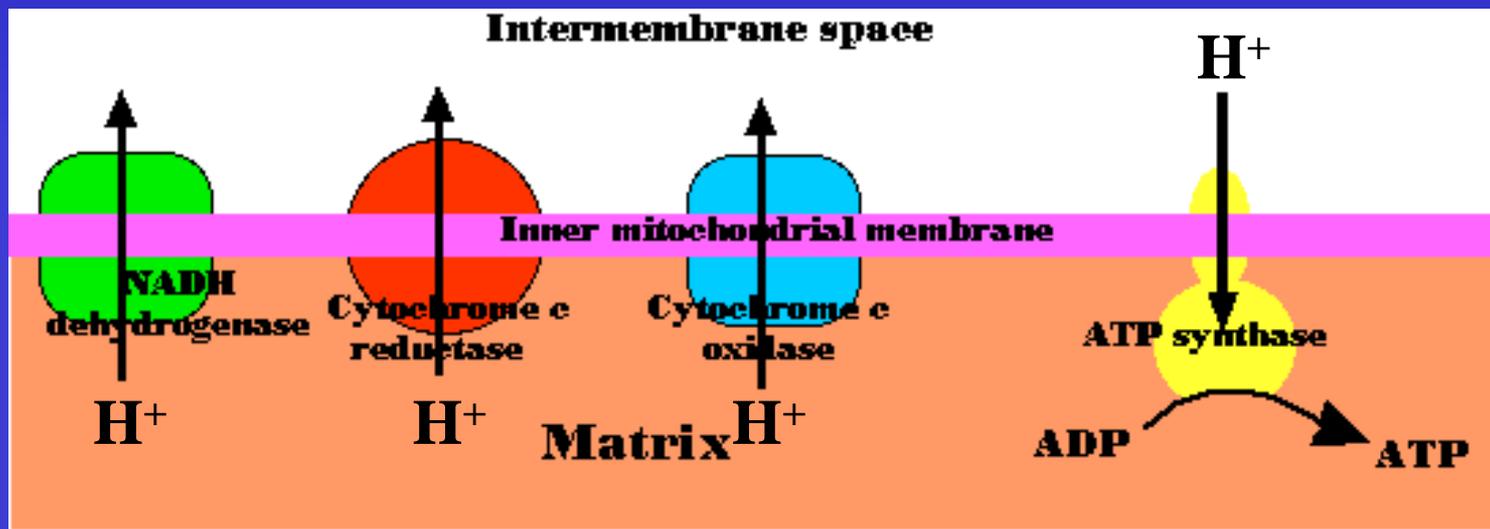


**L'efficace funzionamento del processo di fosforilazione ossidativa dipende da**

- **i valori dei potenziali di riduzione dei centri redox che fanno parte della catena di trasporto elettronico, dai quali dipende la direzione del moto degli  $e^-$  e la sua energetica**
- **il movimento rapido degli  $e^-$  lungo la catena di trasporto elettronico**

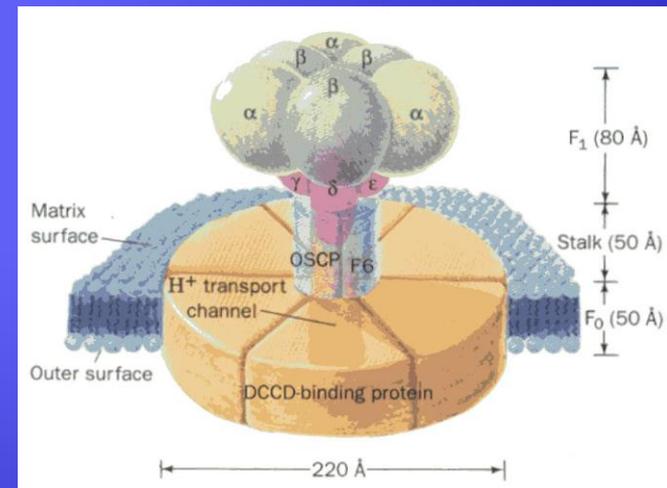
# Citocromo *c* ossidasi



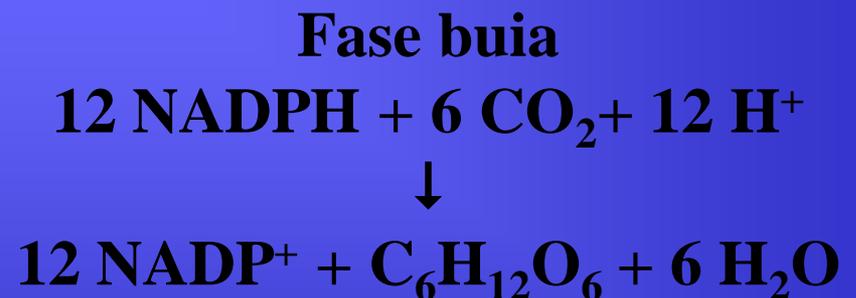
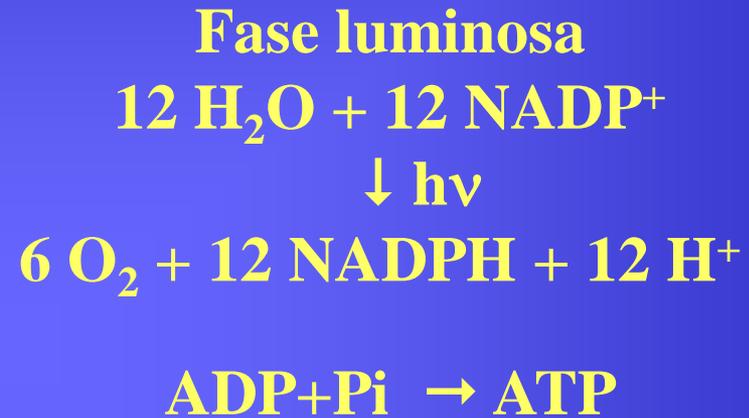
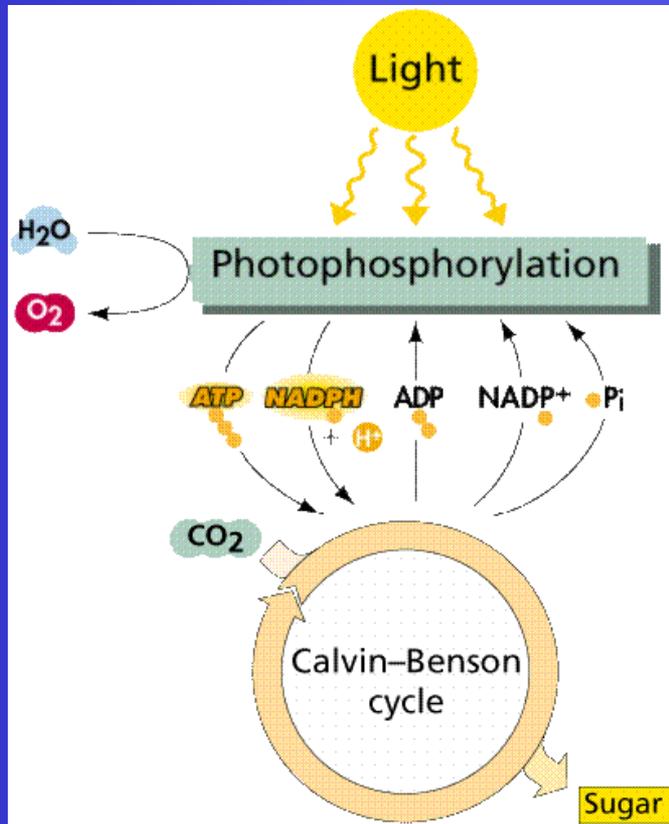


## Processo chemiosmotico

Il gradiente di concentrazione protonica transmembranico attiva la sintesi di ATP da parte della ATP-sintasi, la quale immagazzina l'energia liberata dalla diffusione degli  $H^+$  secondo il gradiente di concentrazione transmembranico sotto forma di energia meccanica (variazioni conformazionali) per poi trasformarla in energia chimica, sintetizzando ATP.



La fotosintesi è un processo compartimentalizzato, costituito da due fasi, dette rispettivamente luminosa e buia, che avvengono in due zone distinte della cellula.



*Reazione globale*



**Molti batteri, detti ANAEROBIC PHOTOTROPIC BACTERIA, sono in grado di procedere alla fotosintesi.**

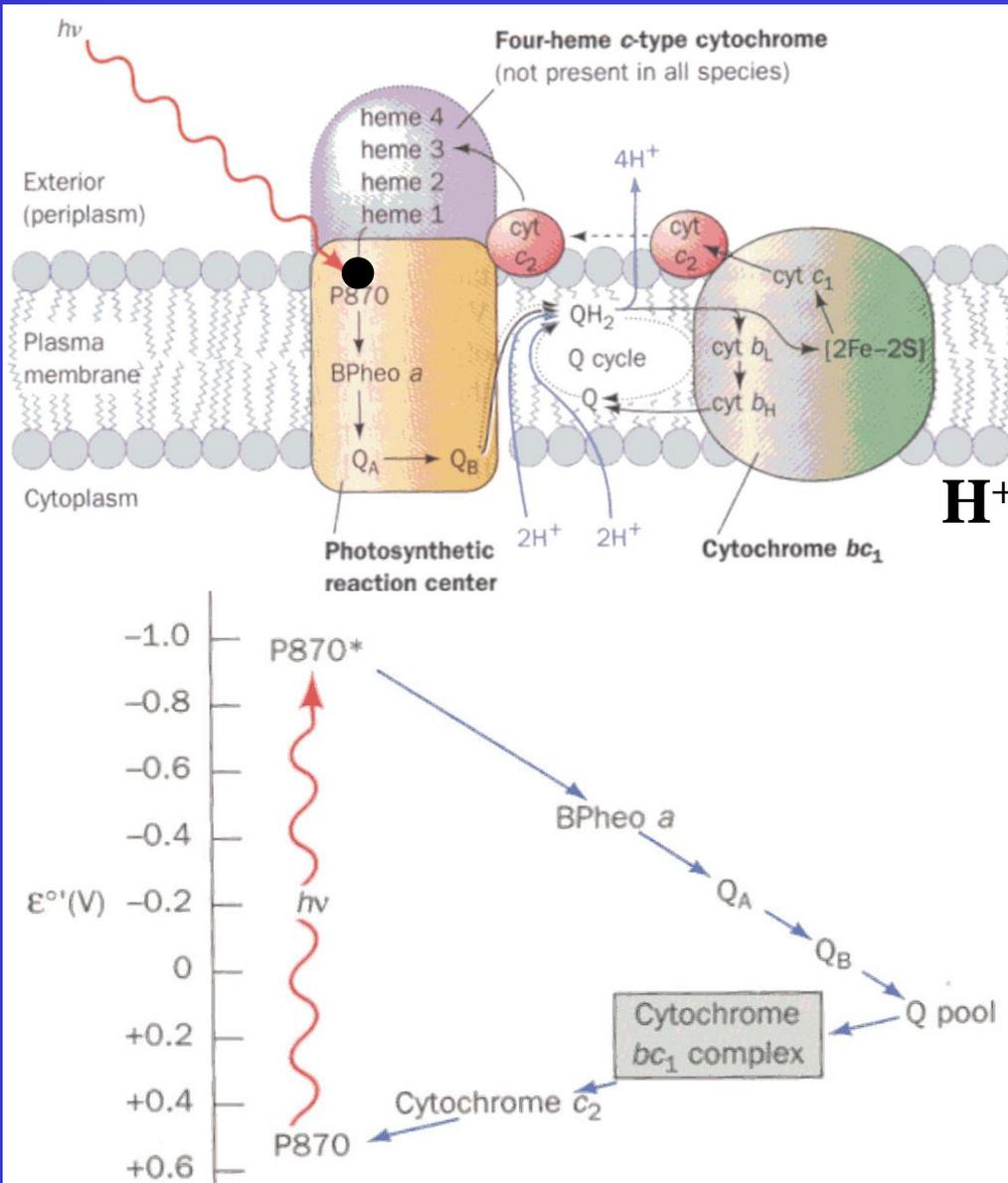
**Purple sulphur bacteria: fase luminosa**



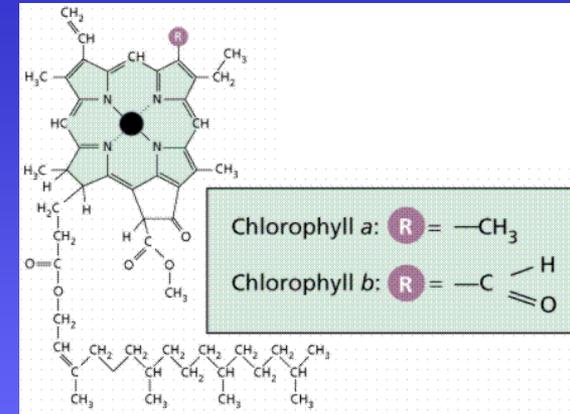
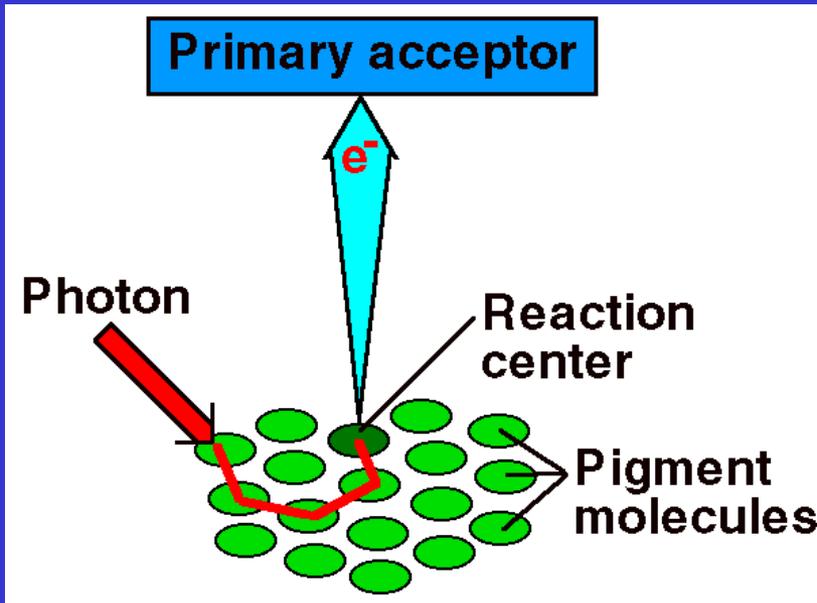
**Purple non-sulphur bacteria: fase luminosa**



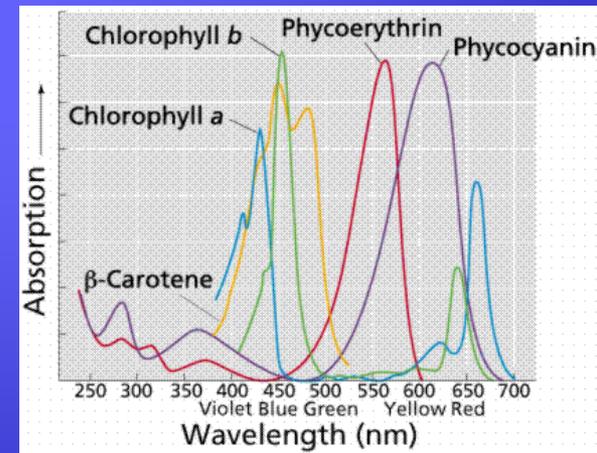
# Purple photosynthetic bacteria.

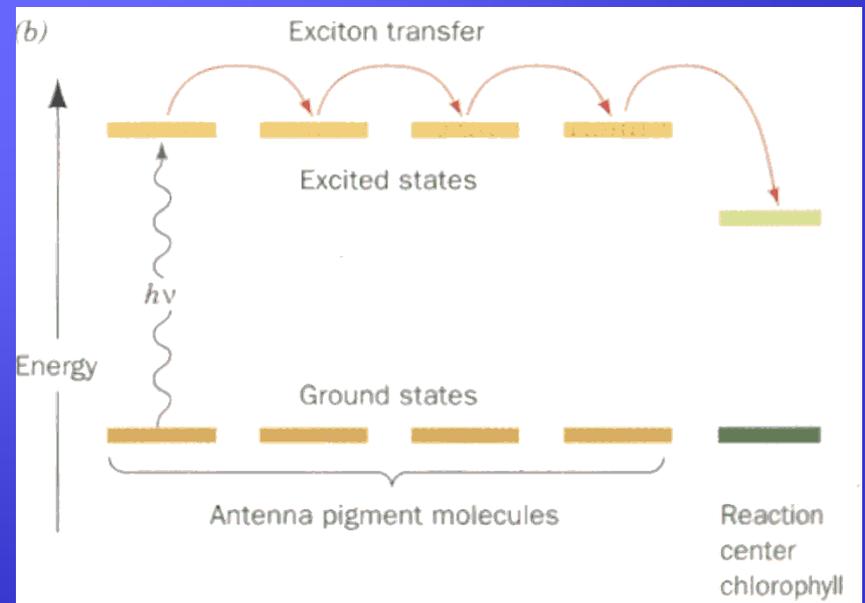
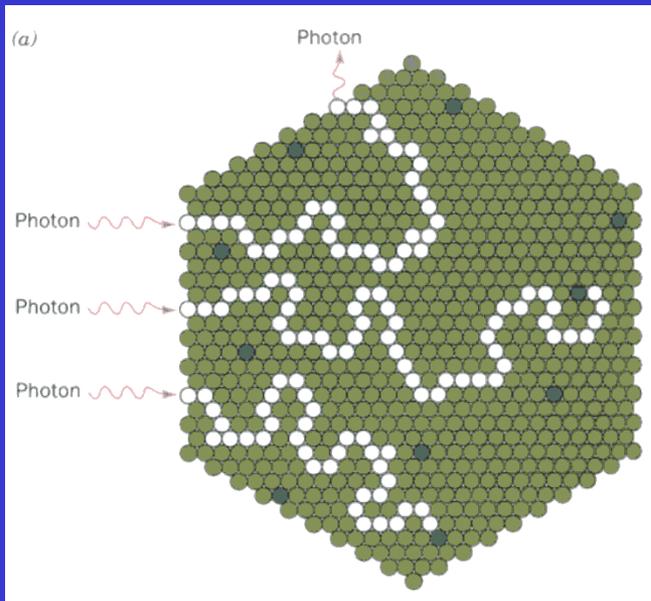


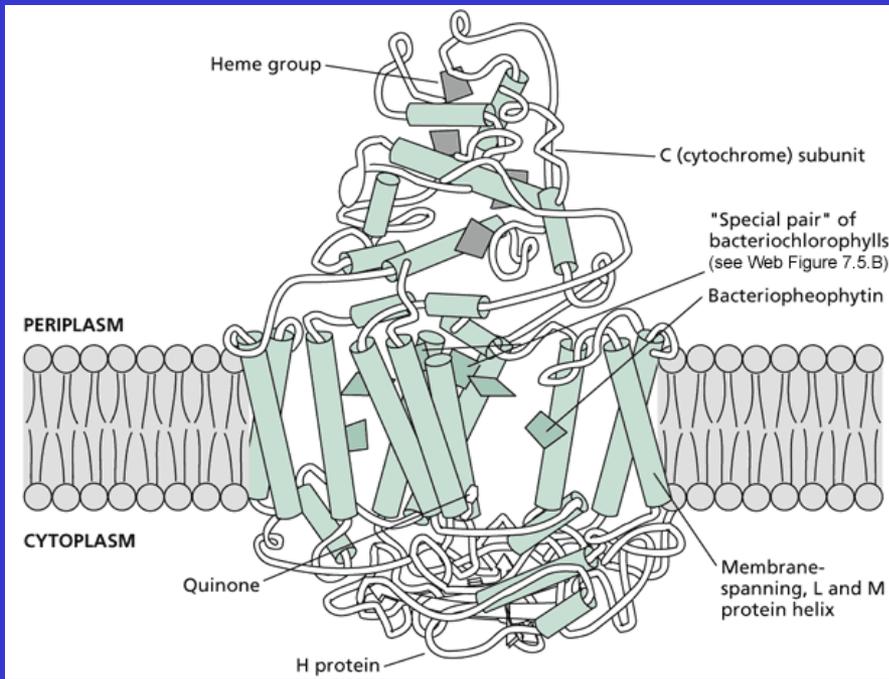
L'assorbimento di 2 fotoni da parte di P870 causa il rilascio di  $2 e^-$ , che passano attraverso una catena di trasporto elettronico molto semplice, prima di tornare a ridurre il P870. L'energia guadagnata nel corso di tale ciclo è utilizzata per pompare  $4 H^+$  attraverso la membrana, generando un gradiente di concentrazione transmembranico



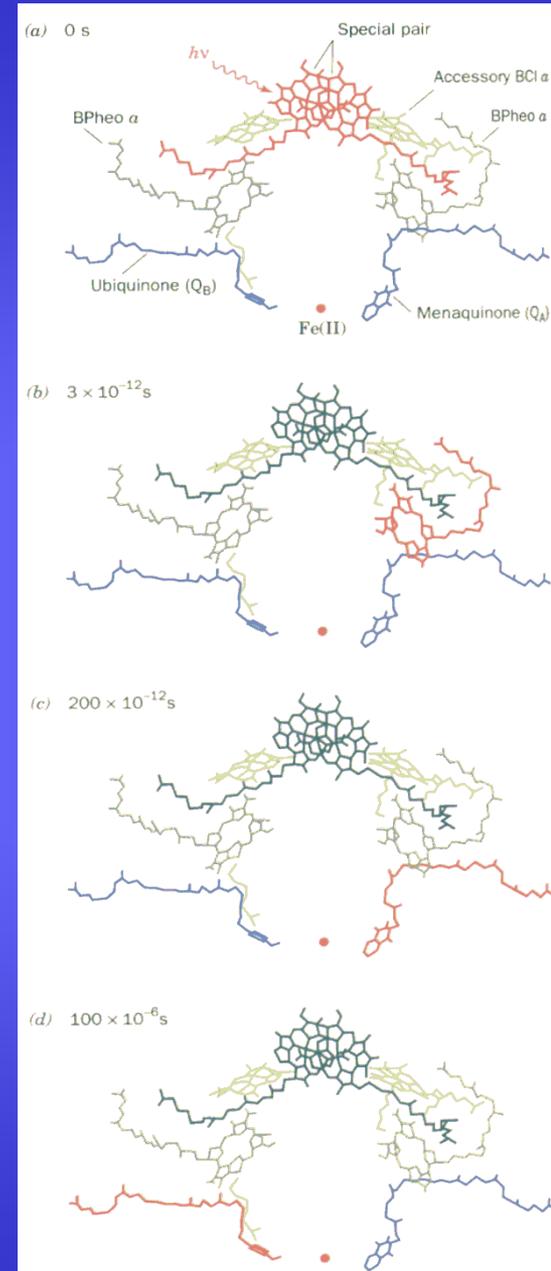
La radiazione luminosa è assorbita da clorofilla e pigmenti per poi essere trasformata in energia chimica dai centri di reazione fotosintetici

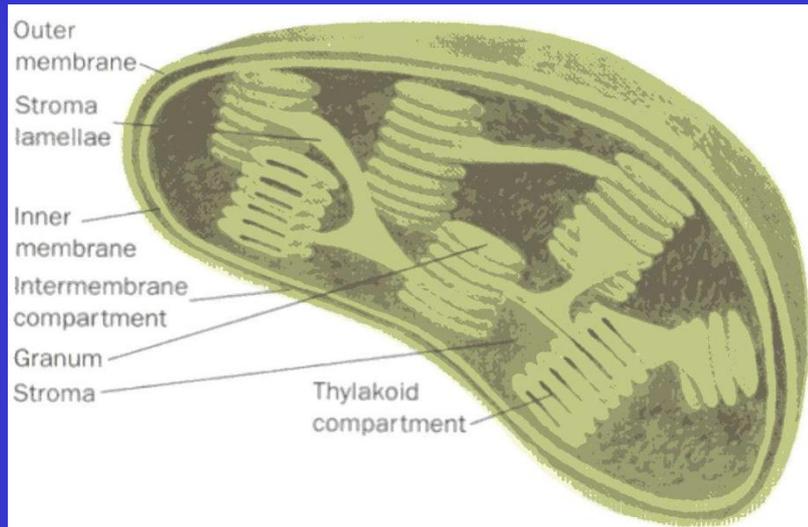




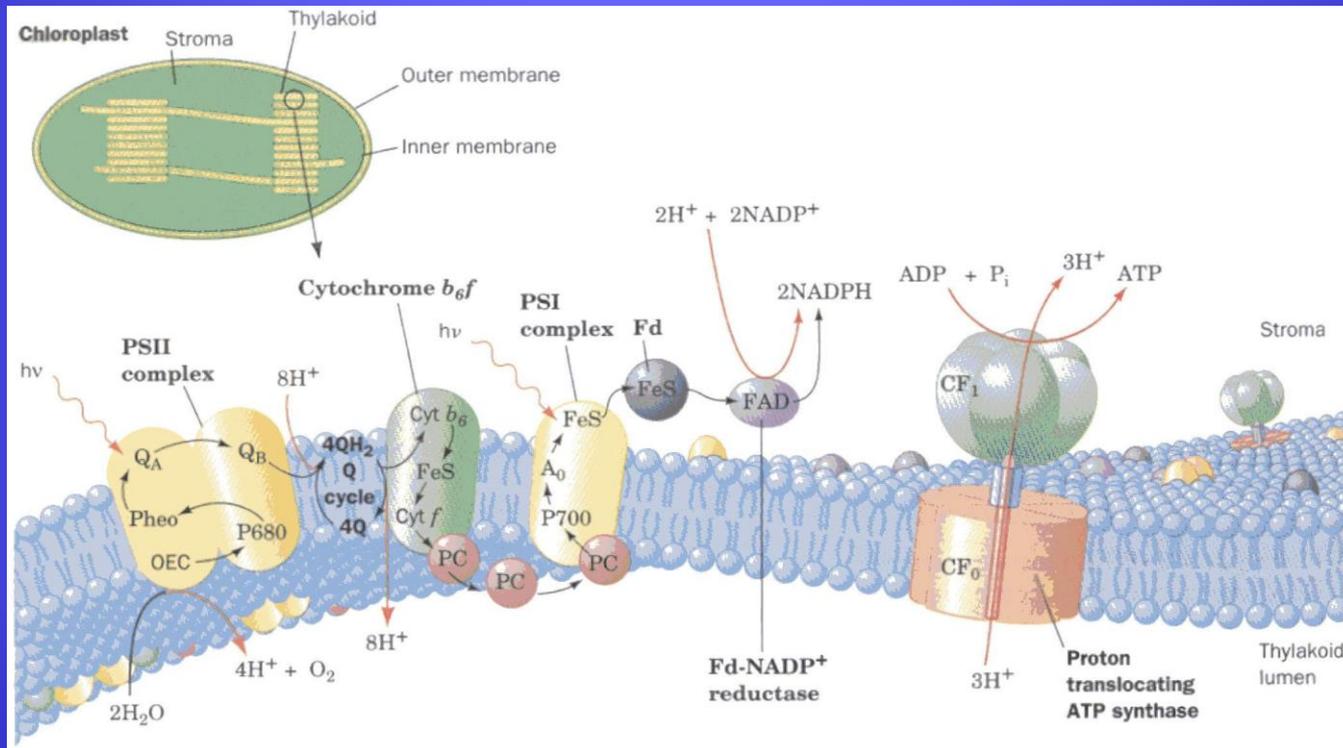


Il centro di reazione fotosintetico trasforma l'energia trasportata dalla radiazione luminosa in un flusso di  $e^-$ .

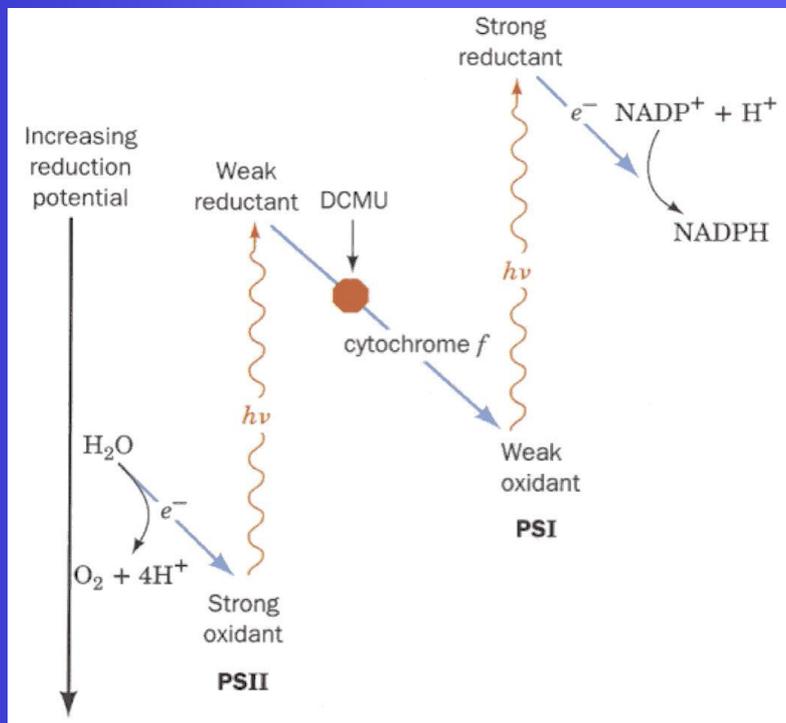




La fotosintesi ossigenica richiede l'azione di 2 centri di reazione fotosintetici



La necessità di due centri redox dipende dal bisogno di un forte ossidante (per ossidare l'ossigeno di H<sub>2</sub>O) e di un forte riducente (in grado di ridurre NADP<sup>+</sup> a NADPH ed iniziare la fase buia della fotosintesi).

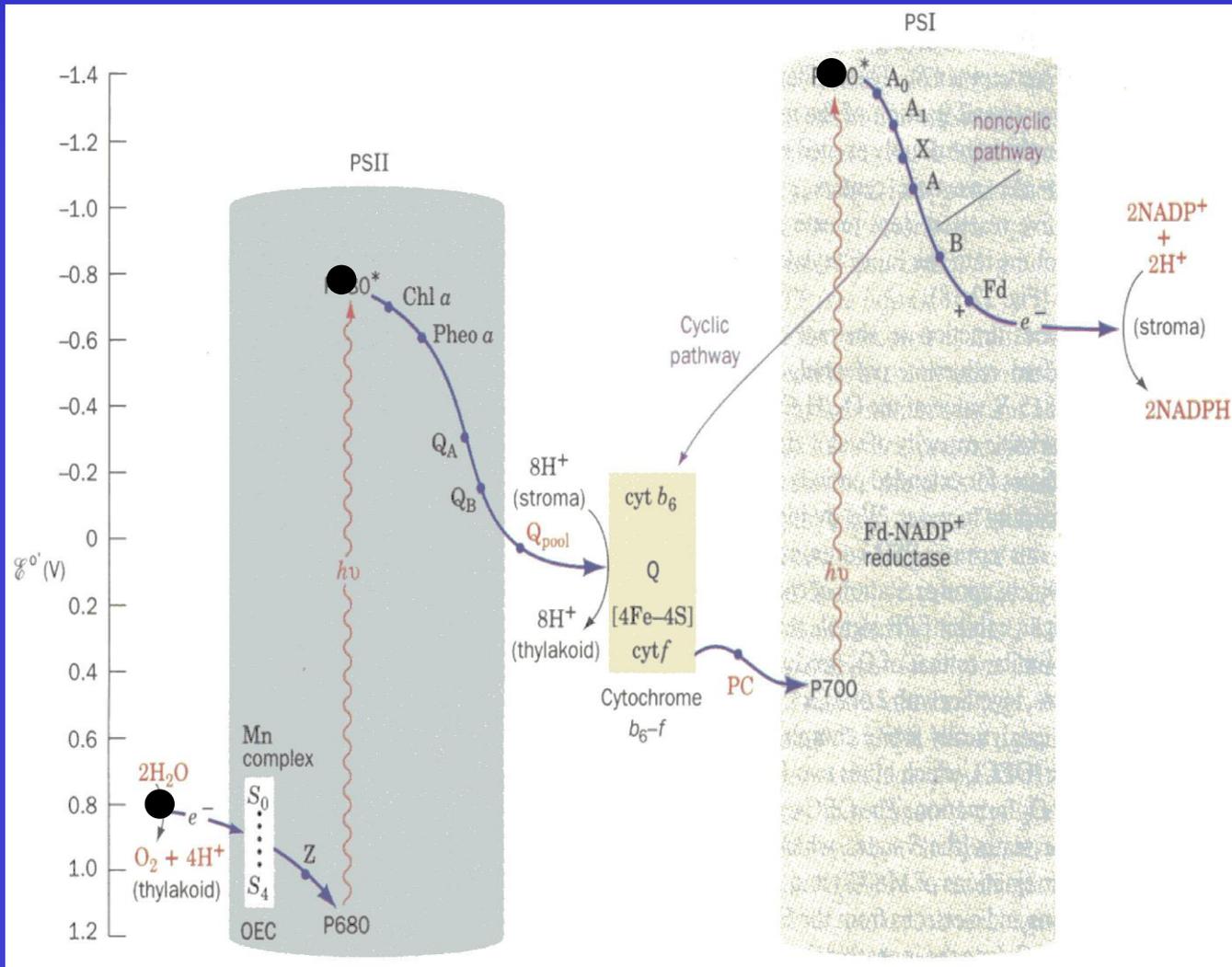


$$E^{\circ'} = -0.320 \text{ V}$$

$$\Delta E^{\circ'} = -1.135 \text{ V}$$

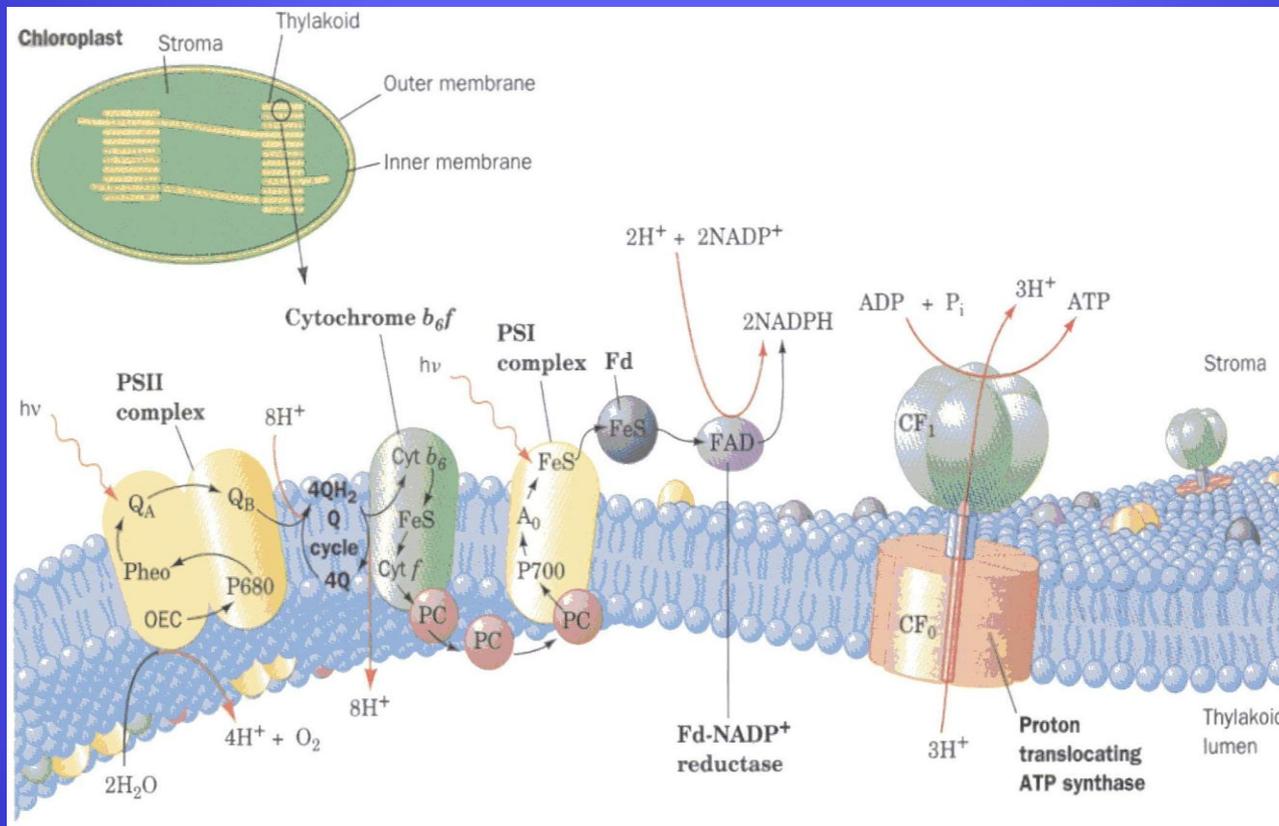


$$E^{\circ'} = 0.815 \text{ V}$$

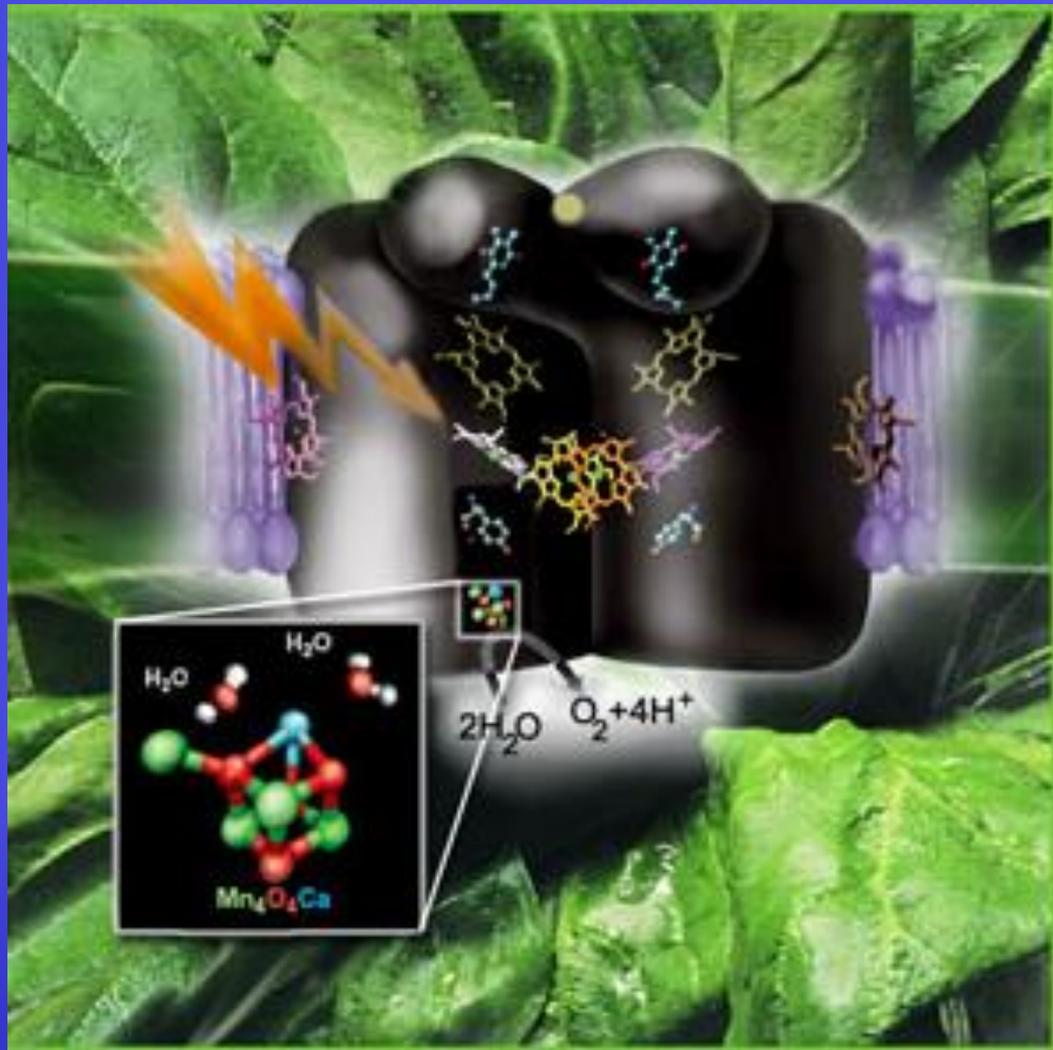


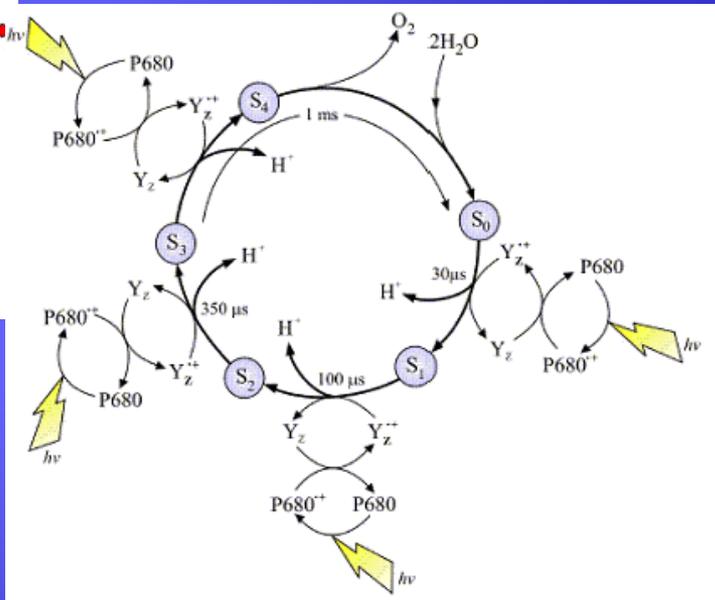
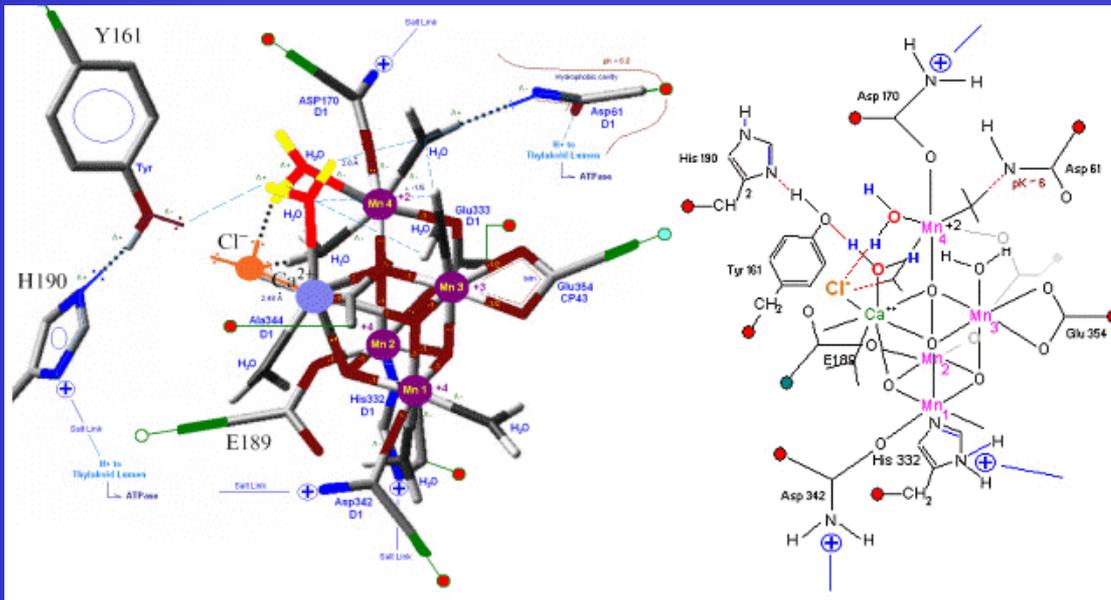
Gli  $e^-$  prodotti dal PSII passano attraverso una catena di trasporto elettronico organizzata in modo analogo a quella mitocondriale per andare a ridurre il PSI.

L'energia liberata dal flusso di  $e^-$  nella catena di trasporto elettronico è utilizzata per creare un gradiente di concentrazione transmembranico, il quale attiva la ATPsintasi per produrre ATP



La proteina che ossida l'ossigeno di  $\text{H}_2\text{O}$  prende il nome di OEC (Oxygen Evolving Complex)





[www.chm.bris.ac.uk/motm/oec/motm.htm](http://www.chm.bris.ac.uk/motm/oec/motm.htm)



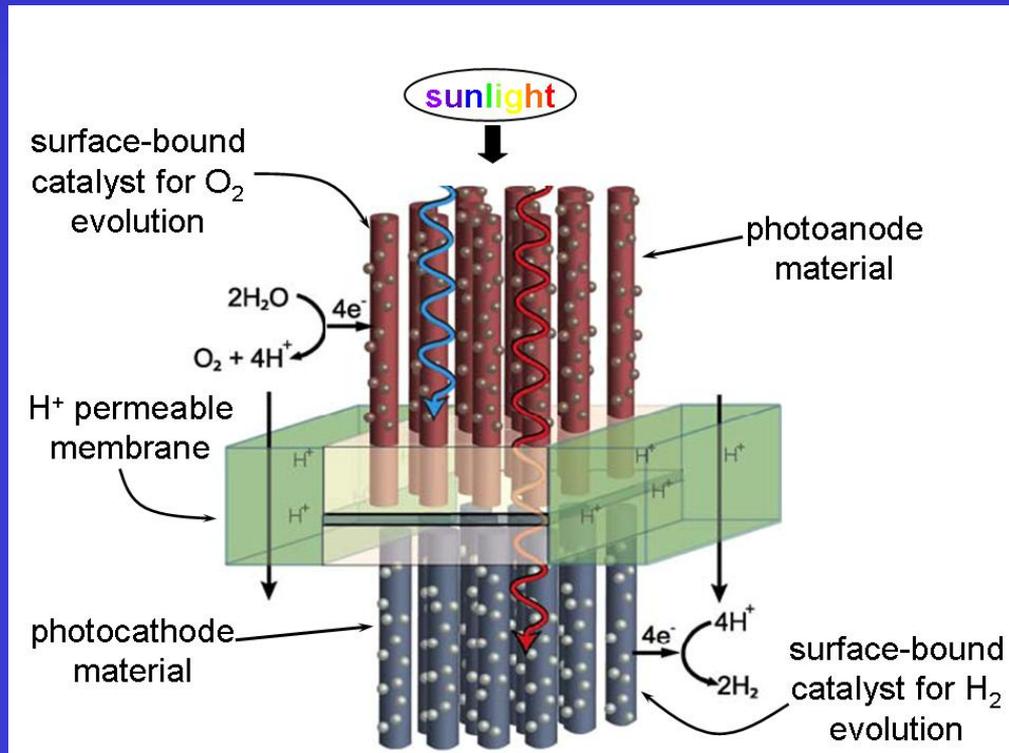
# Prof. Harry B. Gray

Direttore del Powering the Planet  
Center for Chemical Innovation  
(CCI Solar) presso il California  
Institute of Technology

[www.ccisolar.caltech.edu](http://www.ccisolar.caltech.edu)

[www.nature.com/nchem/journal/v1/  
n1/full/nchem.141.html](http://www.nature.com/nchem/journal/v1/n1/full/nchem.141.html)

*“Un nuovo mondo con l’energia solare? Prima pensavo che lo avremmo visto dal 2035 in poi. Ora penso che l’Occidente, almeno, lo vedrà prima: entro il 2020”*



Schema di cella solare basata sulla replicazione della fotosintesi, costituita da tre componenti: (i) un sistema supportato su membrana che cattura la radiazione solare e la trasforma in un gradiente elettrico in grado di decomporre  $H_2O$ ; (ii) un catalizzatore in grado per la riduzione di  $H_2O$  a  $H_2$  (catodo); (iii) un catalizzatore per l'ossidazione di  $H_2O$  a  $O_2$  (anodo).