



IL “COLLO DI BOTTIGLIA” DELLA REAZIONE DI OSSIDAZIONE DELL’ACQUA

L’uso combinato di spettroscopia infrarossa tempo-risolta e simulazioni quanto-meccaniche fanno luce su uno dei passaggi più complessi della fotosintesi.

La fotosintesi è il processo fondamentale che sostiene la vita sulla Terra: grazie alla luce del Sole, piante, alghe e batteri trasformano l’acqua e l’anidride carbonica in zuccheri, liberando ossigeno come sottoprodotto. Senza questa reazione, il nostro pianeta non avrebbe un’atmosfera ricca di ossigeno e la vita, così come la conosciamo, non sarebbe possibile. Ma questo lo sappiamo tutti, un mantra da libro di scienze. Tuttavia, se andiamo a esaminare nel dettaglio le reazioni chimiche coinvolte, emergono ancora molti aspetti da comprendere!

Ad esempio, uno dei passaggi cruciali della fotosintesi risiede nella prima fase, ovvero la reazione di ossidazione dell’acqua che porta alla produzione di protoni, elettroni e ossigeno molecolare. Questo processo è catalizzato dal fotosistema II (PSII) ed è alimentato dalla luce. Il cuore catalitico del PSII è un cluster metallico composto da manganese, calcio e ossigeno. Durante il ciclo catalitico, che si articola in cinque fasi (Fig. 1), ogni fotone assorbito incrementa lo stato di ossidazione degli atomi di manganese e induce il rilascio di un protone dalle molecole d’acqua coordinate al cluster. Si arriva così allo stato finale, lo stato S_3 , in cui l’assorbimento di un ultimo fotone porta al rilascio di due protoni e di una molecola di ossigeno, rigenerando il cluster per un nuovo ciclo reattivo.

Su questa reazione pesano decenni di studi, da quando il ciclo catalitico fu descritto per la prima volta nel 1970 da Kok e Joliot [1]. Tuttavia, ancora oggi il meccanismo esatto con cui si forma il primo legame tra i due atomi di ossigeno e il modo in cui l’ossigeno molecolare viene rilasciato rimangono oggetto di accesi dibattiti scientifici.

Lo studio a cui ho partecipato, pubblicato nel 2023 sulla rivista *Nature* [2] e frutto della collaborazione tra il gruppo sperimentale guidato dal prof. Holger Dau della Freie Universität di Berlino e il gruppo teorico-computazionale guidato dal prof. Leonardo Guidoni dell’Università degli Studi dell’Aquila (dove ho lavorato fino al termine del mio dottorato di ricerca), ha permesso di svelare un tassello cruciale di questa reazione. Abbiamo identificato quello che sembra essere il vero “collo di bottiglia” del proces-

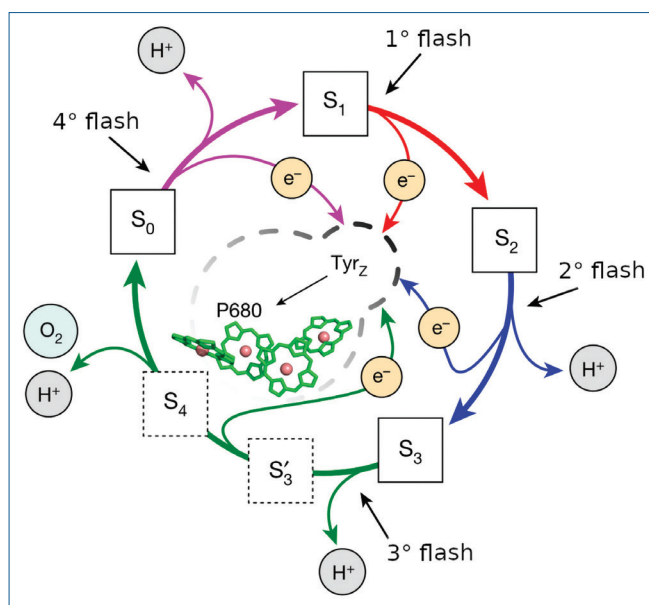


Fig. 1 - Schema del ciclo di Kok-Joliot: ogni impulso luminoso innesca l'ossidazione della clorofilla P680, seguita dall'ossidazione del cluster di manganese attraverso una tirosina intermedia (TyrZ), fino all'accumulo di quattro lacune elettroniche nel cluster Mn_4CaO_5 nello stato S_4

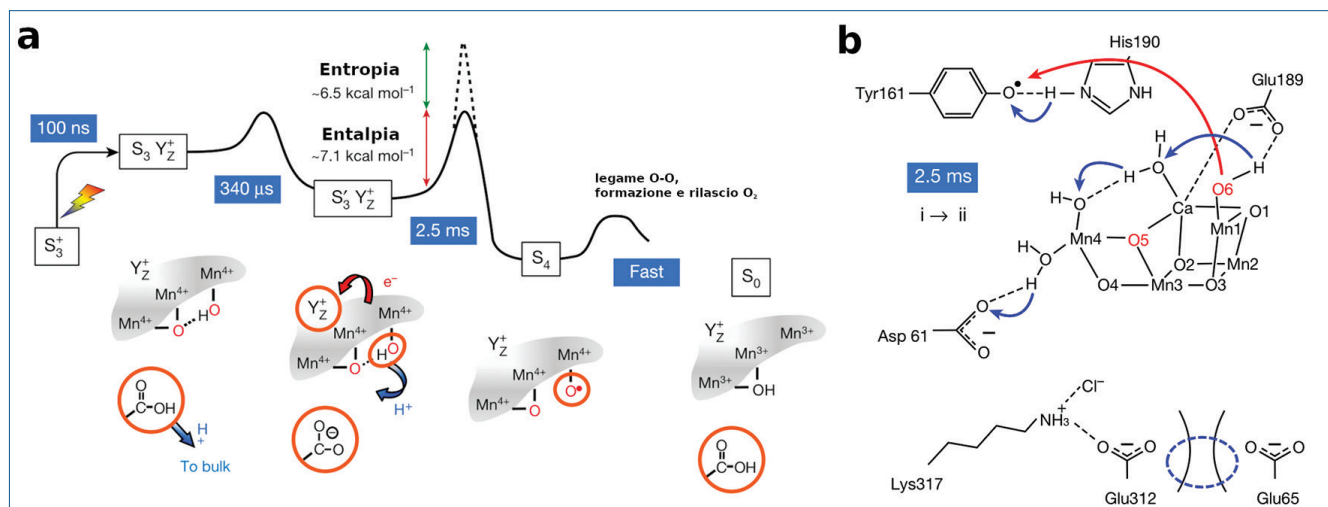


Fig. 2 - a) Schema delle costanti cinetiche della transizione S_3 a S_0 ; b) dettaglio molecolare degli eventi chimici associati alla cinetica più lenta

so, ovvero il passaggio più lento, che determina la velocità complessiva dell'intero ciclo catalitico.

La qualità e la rilevanza di questo e altri contributi alla letteratura scientifica sull'argomento mi sono valsi il riconoscimento del premio "Primo Levi" 2023 della Divisione Giovani della Società Chimica Italiana e il premio "Eolo Scrocco" 2023 come miglior giovane ricercatore, assegnato dalla Divisione Teorica e Computazionale della Società Chimica Italiana.

Come si studia una reazione così complessa?

Per rispondere a questa domanda, abbiamo combinato tecniche sperimentali e teoriche. *In primis*, abbiamo utilizzato la spettroscopia infrarossa risolta nel tempo (*time-resolved FTIR*) per monitorare in tempo reale le variazioni di assorbimento su specifiche bande spettrali, ottenendo informazioni sulle variazioni strutturali del PSII durante la reazione. L'analisi di migliaia di cicli di reazione, acquisiti in mesi di misurazioni, ha rivelato due eventi chiave nell'ultima fase della reazione, ciascuno caratterizzato da una costante di tempo ben definita, entrambe legate alla variazione dello stato di protonazione di uno o più residui carbossilici.

Come mostrato in Fig. 2a, in una prima fase rapida ($\tau_{H^+} = 340 \mu$ s) ha luogo la deprotonazione di un acido carbossilico, precedentemente alla formazione del primo legame O-O.

Successivamente, una fase più lenta ($\tau_{O_2} = 2,5$ ms), che determina la velocità complessiva della reazione, è associata alla protonazione di un car-

bossilato. Tuttavia, vista la complessità del sistema, la sola spettroscopia infrarossa non permette di identificare con precisione i residui carbossilici coinvolti. Per superare questa limitazione, abbiamo integrato i dati sperimentali con simulazioni atomistiche ibride (*QM/MM*), che combinano meccanica quantistica e meccanica classica, che permettono di ricostruire a livello molecolare gli eventi reattivi. La Fig. 2b mostra il risultato delle simulazioni: il trasferimento dell'elettrone dal cluster alla tirosina e il trasferimento del protone dal cluster a un carbossilato avvengono in modo accoppiato, ma solo se il "cancello protonico", costituito da due residui carbossilici (Glu65-Glu312) posti a più di una decina di angstrom di distanza, è aperto. La barriera entalpica di questo processo, che porta alla formazione del radicale ossigeno, è moderata (circa 7 kcal/mol) ed è in perfetto accordo con i dati sperimentali. Tuttavia, a essa si somma un contributo entropico di analoga entità [2, 3]. Questa caratteristica è insolita per questo tipo di reazioni ed è indotta dall'energia di riorganizzazione dell'estesa rete di legami idrogeno, necessaria per spostare due protoni per oltre 1 nanometro. In altre parole, affinché il processo avvenga, le molecole d'acqua e i protoni devono muoversi in modo coordinato lungo un percorso ben definito. È come se, prima di poter aprire una porta, si dovesse risolvere un complesso puzzle tridimensionale: finché i pezzi non sono nella giusta posizione, pagando il relativo costo entropico, il passaggio resta bloccato.

Combinando questi risultati con quelli riportati in altre pubblicazioni [4-6], siamo riusciti a proporre per la prima volta uno schema completo di tutti i passaggi della transizione finale della reazione di foto-ossidazione catalizzata dal PSII, in accordo con i dati sperimentali disponibili.

Perché è importante studiare la fotosintesi?

Comprendere i dettagli molecolari della fotosintesi non è solo una sfida scientifica, ma ha implicazioni pratiche significative. Uno degli obiettivi più ambiziosi della ricerca odierna è lo sviluppo di dispositivi per la fotosintesi artificiale, capaci di convertire la luce solare in energia chimica senza l'uso di organismi viventi. Questi sistemi potrebbero produrre combustibili sostenibili, come l'idrogeno, riducendo la nostra dipendenza dai combustibili fossili. Capire quali siano le caratteristiche molecolari dell'evento più lento e

complesso della fotosintesi naturale è essenziale per progettare catalizzatori più efficienti. Il nostro studio offre dunque nuove prospettive per migliorare l'efficienza dei materiali ispirati alla fotosintesi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.*, 1970, **11**, 457.
- [2] P. Greife, M. Schönborn, M. Capone *et al.*, *Nature*, 2023, **617**, 623.
- [3] R. Assunção, I. Zaharieva, H. Dau, *BBA-Bioenergetics*, 2019, **1860**, 533.
- [4] D. Narzi, M. Capone *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 10820.
- [5] M. Capone, D. Narzi, L. Guidoni, *Biochemistry*, 2021, **60**, 2341.
- [6] M. Capone, L. Guidoni, D. Narzi, *Chem. Phys. Lett.*, 2020, **742**, 137111.

The Bottleneck of Water-Oxidation Reaction

Photosynthesis powers life by storing solar energy in chemical form. Molecular oxygen forms in the S_4 state, which accumulates four electron holes in photosystem II. Using time-resolved IR spectroscopy and computational chemistry, we reveal the details of the slowest phase of water-oxidation reaction. These results advance our understanding of O_2 evolution and artificial water-splitting design.

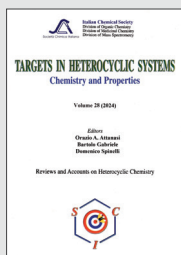
Libri e riviste Sci

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 28

È disponibile il 28° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele e Domenico Spinelli

https://www.soc.chim.it/it/libri_collane/ths/vol_28_2024

Sono disponibili anche i volumi 1-27 della serie.



I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a sagreteria@soc.chim.it