

Assorbimento della luce, fotoprotezione e fotosintesi artificiale

FOTOSINTESI NATURALE E ARTIFICIALE

Il sole rappresenta la più abbondante sorgente di energia a disposizione del nostro pianeta. Tuttavia, per essere utilizzata, l'energia solare deve venir convertita in qualche forma utile come calore, elettricità o combustibile. Particolare interesse a livello di tecnologie da sviluppare per lo sfruttamento dell'energia solare, è rivolto oggi all'ottenimento di combustibili. Questi, rispetto alle tecnologie energetiche attualmente disponibili e ben sviluppate, quali il solare termico e fotovoltaico, offrirebbero infatti il vantaggio di rappresentare forme di energia a elevata concentrazione con possibilità di stoccaggio, trasporto etc. Un approccio adottato dalla ricerca attuale è quello di ispirarsi alla fotosintesi naturale per costruire sistemi artificiali di conversione dell'energia solare in combustibile. Infatti, come è noto, la fotosintesi naturale è un convertitore perfetto di energia solare in energia chimica sottoforma di carboidrati.

Le fasi principali della fotosintesi ossigenica che si svolgono alla luce avvengono nei tilacoidi dei cloroplasti a opera dei complessi multiproteici, fotosistema I (PSI) e II (PSII). Gli stadi iniziali del processo comportano l'assorbimento della luce solare da parte dei cosiddetti complessi antenna (LHC), il successivo trasferimento dell'eccitazione ai complessi dei centri di reazione (RC) dove l'eccitazione viene convertita in separazione di carica tra coppie molecolari donatore (+)-accettore (-). Le lacune a carica positiva vengono neutralizzate nel PSII mediante gli elettroni provenienti dall'ossidazione dell'acqua, a opera del cluster catalitico Mn_4Ca , che è il "cuore" del cosiddetto complesso OEC ("Oxygen Evolving Complex"). Le cariche negative e i protoni prodotti

* *Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova*

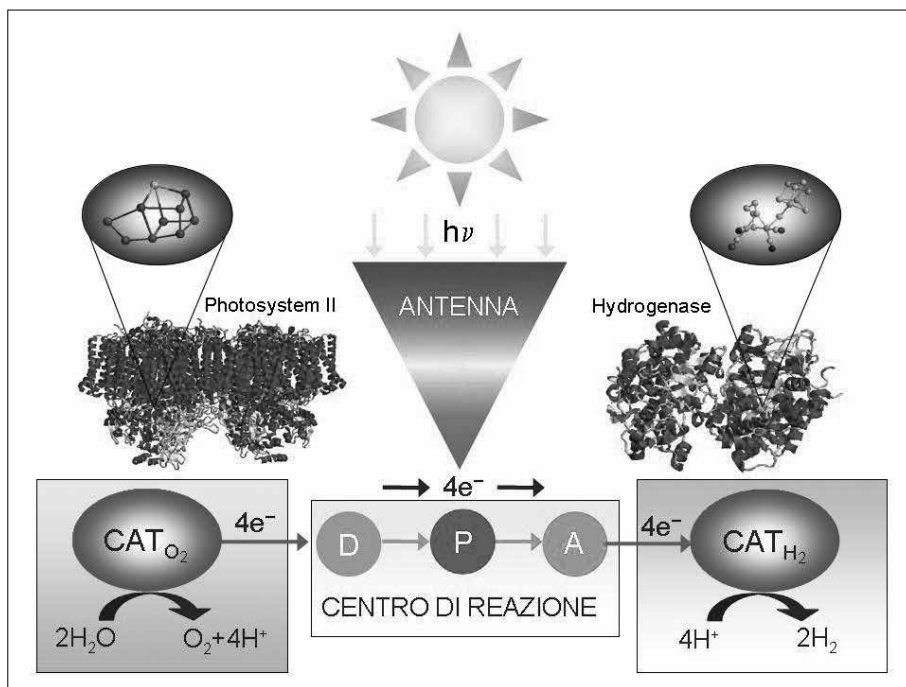


Fig. 1 Schema modulare della fotosintesi artificiale ispirata alla fotosintesi naturale. Sono evidenziati nelle strutture del PSII e dell'enzima idrogenasi i siti attivi che costituiscono le basi per i modelli di catalizzatori artificiali

dall'ossidazione dell'acqua vengono trasferiti al PSI e da ultimo utilizzati per produrre NADPH e ATP. Questi composti verranno sfruttati nella fase al buio della fotosintesi per fissare la CO_2 e produrre zuccheri (il carburante biochimico utilizzato da cellule e organismi). È interessante notare come il potere riducente fotosintetico possa anche venire utilizzato da microalghe e cianobatteri per produrre transitoriamente idrogeno molecolare (H_2) a partire da protoni, in un processo catalizzato dall'enzima *idrogenasi*. L'energia solare unita all'ossidazione dell'acqua può essere, quindi, immagazzinata dagli organismi fotosintetici nei legami chimici di carboidrati o addirittura, in condizioni particolari, come gas idrogeno.

La "macchina molecolare" naturale può considerarsi perfetta per l'alta resa di conversione luce-energia chimica ma anche per la capacità di fotoprotezione e riparazione necessarie per limitare i danni che sono legati a una fonte molto variabile e intermittente di fotoni, quale è il sole, e alla inevitabile produzione di fotoprodotto di ossidazione in condizioni di stress luminoso.

L'imitazione del processo di fotosintesi naturale ha dato vita a un filone

di ricerca per la fotosintesi artificiale basato su una sorta di lego chimico atto a riprodurre i vari stadi della fotosintesi con l'intento finale di produrre un combustibile più utilizzabile dei carboidrati, quale l'idrogeno molecolare o altri composti organici ottenibili dalla riduzione dell'anidride carbonica (per compendi recenti sull'argomento si veda: (Balzani et al., 2008; Barber, 2009; Cook et al., 2010; Lubitz et al., 2008)).

I moduli ispirati alla fotosintesi naturale da sviluppare sono schematizzati in figura 1, dove viene anche messa in rilievo l'analogia con i fotosistemi naturali.

1) *Sistemi antenna:*

si tratta di sistemi molecolari in grado di assorbire fotoni con efficienza in un ampio spettro di luce visibile e in grado di incanalare l'eccitazione verso i centri fotochimici. Nelle antenne fotosintetiche naturali, i pigmenti sono principalmente rappresentati da molecole di clorofilla e carotenoidi legati in modo non covalente alle proteine. Nella progettazione di sistemi antenna artificiali le porfirine (simili alle clorofille) sono state ampiamente utilizzate. Dai primi dimeri di porfirine si è passati successivamente a "cluster", polimeri e dendrimeri (Gust et al., 2012). Strutture ad anello ispirate alle antenne fotosintetiche batteriche, sono state proposte con diversi tipi di elementi chimici (Balzani et al., 2008). Molte di queste architetture macromolecolari forniscono un assorbimento esteso e attuano un trasferimento di energia direzionale ed efficiente, dalla periferia al centro come avviene nei sistemi naturali.

2) *Centri di reazione:*

rappresentano dispositivi fotovoltaici su scala nanometrica. Un donatore eccitato, direttamente o per trasferimento di energia dall'antenna, trasferisce un elettrone a un accettore, generando in tal modo uno stato a carica separata con conseguente conversione di energia luminosa in potenziale elettrochimico. Questi stati a carica separata devono avere la caratteristica di possedere da un lato sufficiente potere ossidante, in modo da estrarre elettroni dall'acqua, e dall'altro elevato potere riducente, in modo da consentire la produzione del combustibile ridotto, e inoltre devono resistere alla ricombinazione di carica abbastanza a lungo in modo tale da permettere l'interfacciamento con i siti catalitici per la produzione di carburante. Centri di reazione artificiali sono stati ottenuti legando covalentemente tra loro i donatori e gli accettori di elettroni in diadi e triadi molecolari. Il donatore principalmente utilizzato è una porfirina, che ricorda il donatore primario del PSII che è costituito da molecole di clorofilla, e l'accettore primario è spesso ancora una porfirina, un chinone, o la molecola di fullerene. Il gruppo di D. Gust, Ana e Thomas Moore, con cui da anni abbiamo una collaborazione per la caratterizzazione

spettroscopica dei centri di reazione artificiali, ha molto utilizzato i fullereni, che hanno infatti dimostrato di essere buoni accettori di elettroni nel processo di separazione di carica (per una panoramica dei sistemi si veda: (Gust et al., 2012)). Mediante studi di risonanza magnetica di spin elettronico risolta nel tempo (TR-EPR) abbiamo caratterizzato l'efficienza del processo primario, in alcuni di questi centri di reazione, in termini di accoppiamento elettronico tra donatore e accettore (Di Valentin et al., 2004; Di Valentin et al., 2005a; Di Valentin et al., 2005b; Di Valentin 2006). Un miglioramento dell'efficienza della separazione di carica è stato raggiunto con una configurazione "multi-step" simile a quanto avviene nei centri di reazione naturali. Sono state sintetizzate serie di triadi, tetradi e pentadi molecolari, in grado di dare successive reazioni di trasferimento di carica consentendo di separare spazialmente elettrone e lacuna e aumentare in tal modo la durata dello stato a carica separata (Gust et al., 2012).

3) *Catalizzatori per l'ossidazione dell'acqua e per la produzione dell'idrogeno*

In natura, gli equivalenti ossidanti creatisi nel centro di reazione per effetto dell'assorbimento di luce, vengono utilizzati per estrarre elettroni dall'acqua nel complesso catalitico OEC in cui il cluster Mn_4Ca , dopo aver accumulato quattro equivalenti ossidanti, promuove la dissociazione di due molecole di acqua a ossigeno molecolare e protoni. Dal lato riducente l'*idrogenasi*, è un enzima potenzialmente in grado di catalizzare la reazione di riduzione di protoni a idrogeno molecolare. Il sito attivo dell'enzima comprende, a seconda del tipo di *idrogenasi*, un centro mononucleare o binucleare di ferro oppure un centro binucleare ferro-nichel.

I siti catalitici dei due enzimi stanno ispirando la sintesi di complessi organometallici di vario tipo. Entrambi i processi richiedono infatti efficienti sistemi catalitici, che devono svolgere difficili reazioni a molti elettroni e a potenziali redox molto elevati. I catalizzatori chimici più comuni per la riduzione dei protoni a idrogeno molecolare sono basati su (costosi) metalli nobili. Poiché l'enzima *idrogenasi* richiede solo centri metallici di ferro e nichel, il sito attivo è diventato fonte d'ispirazione per la progettazione di catalizzatori sintetici più sostenibili. I risultati sono promettenti e alcuni di questi complessi metallici "biomimetici" hanno dimostrato un comportamento catalitico corretto (Lubitz et al., 2008). Tuttavia la resa catalitica e la stabilità del catalizzatore rimangono problemi ancora da risolvere.

La maggior parte dei catalizzatori per l'ossidazione acqua sono a base dei metalli rutenio o iridio. Entrambi questi metalli sono rari, costosi e tossici e quindi non adatti per applicazioni pratiche in larga scala. Un catalizzatore "biomimetico" a base di manganese, come l'OEC della fotosintesi naturale,

non è stato ancora ottenuto. I complessi catalitici prodotti fino ad ora sono di fatto caratterizzati da una notevole instabilità chimica.

Come ulteriore passo nella progettazione del sistema fotosintetico artificiale, ciascuno dei due catalizzatori deve essere incorporato in un gruppo molecolare o su una superficie di elettrodo, per essere integrato con gli altri elementi funzionali (antenna e centri di reazione). Benché siano stati raggiunti degli obiettivi importanti nella “biomimesi” dei processi, vi sono ancora vari problemi da risolvere nell’ottenimento di un sistema completo ed efficiente nella resa di conversione fotochimica. Tra questi i principali sono l’ottenimento di un’elevata resa quantica della separazione di carica e di una durata sufficientemente lunga dello stato a carica separata che ne consenta l’accoppiamento con i catalizzatori, le variazioni di intensità dell’illuminazione naturale, l’integrazione dei vari componenti e la fotostabilità dei componenti. Quest’ultimo aspetto ci introduce al capitolo relativo alla fotoprotezione, che nei sistemi fotosintetici naturali prevede diversi livelli e meccanismi di azione. La mimesi ispirata ai sistemi naturali, relativamente a questo importante aspetto, è infatti solo agli inizi.

FOTOPROTEZIONE

Nei complessi proteici antenna, l’assorbimento della luce provoca l’eccitazione dello stato di singoletto dei pigmenti, principalmente della clorofilla (Chl). In condizioni di bassa illuminazione, tutta l’energia di eccitazione viene trasferita in modo efficiente ai centri di reazione, dove viene convertita in energia chimica. I sistemi antenna estesi che si riscontrano nei fotosistemi naturali sono particolarmente adatti a un assorbimento efficiente in condizioni limitanti di luce, ma possono rappresentare un problema quando la luce assorbita è in eccesso rispetto alla capacità di conversione fotochimica dei centri di reazione. Infatti, in tali condizioni, nei complessi antenna la popolazione stazionaria di clorofilla eccitata in stato di singoletto ($^1\text{Chl}^*$) aumenta. Come conseguenza, la probabilità di intersystem crossing agli stati di tripletto di Chl ($^3\text{Chl}^*$) diventa maggiore. Gli stati $^3\text{Chl}^*$ risultano particolarmente pericolosi in quanto promuovono la formazione di ossigeno di singoletto ($^1\text{O}_2$), una specie altamente ossidante, potenzialmente dannosa per l’apparato fotosintetico (Demmig-Adams e Adams, 1992; Barber e Andersson, 1992; Krieger-Liszkay, 2005). Lo stress ossidativo che si genera dall’assorbimento di energia luminosa in eccesso ha portato allo sviluppo, nei fotosistemi naturali, di meccanismi di fotoprotezione (Ruban et al., 2012). Questi meccanismi

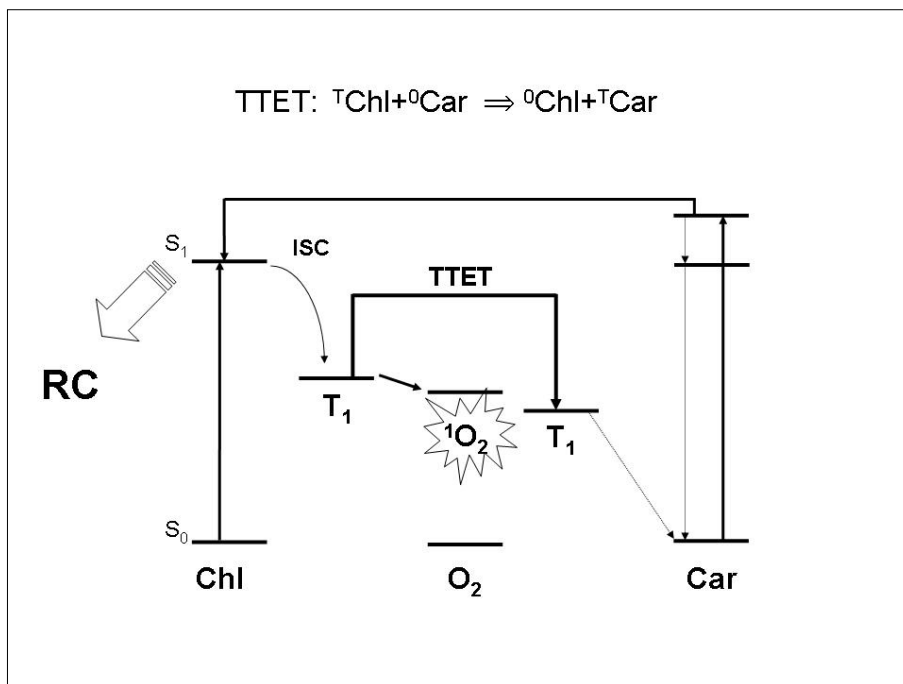


Fig. 2 Schema dei livelli energetici di clorofilla e carotene e processi di trasferimento di energia tra stati di singoletto e tra stati di tripletto (TTET). È anche evidenziato il cammino di produzione di ossigeno di singoletto

hanno come scopo la disattivazione, o “quenching”, degli stati direttamente responsabili della produzione di 1O_2 , vale a dire gli stati di tripletto o di singoletto eccitato delle clorofilla.

1) “Quenching” dello stato di tripletto della clorofilla a opera dei carotenoidi

Il “quenching” diretto degli stati ${}^3Chl^*$ e dell’ossigeno di singoletto è costitutivamente fornito dai carotenoidi, molecole non covalentemente legate alle proteine antenna che hanno anche la funzione di assorbire energia nella regione spettrale poco coperta dall’assorbimento delle clorofille e di trasferire a queste l’eccitazione di singoletto. Il meccanismo di “quenching” avviene con trasferimento di energia tripletto-tripletto (TTET), dagli stati di tripletto della clorofilla a quelli dei carotenoidi (${}^3Car^*$), come schematizzato in figura 2.

Poiché gli stati di tripletto dei carotenoidi giacciono in energia sotto il livello dell’ossigeno di singoletto (1O_2), essi, una volta popolatisi, decadono direttamente allo stato fondamentale preservando in tal modo il fotosistema da possibili danni ossidativi. Il processo TTET si svolge attraverso un mecca-

nismo di scambio elettronico che dipende dalla sovrapposizione degli orbitali elettronici del donatore e dell'accettore che devono pertanto essere in stretto contatto tra loro. Infatti l'efficienza del trasferimento diminuisce in modo esponenziale con la distanza accettore-donatore ed è anche funzione della loro orientazione relativa. I requisiti geometrici sono garantiti dal legame dei pigmenti con la matrice proteica.

Un aspetto della ricerca, relativo al processo in esame e che ci ha visti coinvolti in anni recenti, è rivolto a individuare le strategie molecolari messe a punto nei vari sistemi antenna di diversi organismi fotosintetici, per ottenere un TTET efficiente. Lo stato di tripletto è, a causa dello spin ($S=1$) associato agli elettroni spaiati, uno stato paramagnetico, pertanto la spettroscopia di risonanza magnetica di spin elettronico (EPR), in particolare nelle varianti risolta nel tempo (TR-EPR) e impulsata (FT-EPR), risulta essere tecnica d'elezione nello studio del processo di TTET. Poiché durante il processo di trasferimento di tripletto il momento di spin si conserva, il carotene "eredita" la polarizzazione di spin dalla clorofilla, in un modo che dipende strettamente dall'orientazione molecolare della coppia carotene-clorofilla coinvolta nel trasferimento (Di Valentin et al., 2008a; Di Valentin et al., 2009; Di Valentin et al., 2011). Questo aspetto permette di ricavare informazioni importanti relative alle coppie specifiche Chl-Car interessate al processo fotoprotettivo, in sistemi antenna complessi dove sono presenti molti pigmenti.

Abbiamo effettuato un'analisi comparativa tra due complessi antenna, la proteina PCP (peridinin chlorophyll protein) delle alghe rosse *dinoflagellati* e la proteina LHCII (light harvesting complex II), il principale complesso antenna delle piante superiori. Di queste due proteine è nota la struttura (Hofmann et al., 1996; Liu et al., 2004) e rappresentano due casi di composizione in pigmenti opposti: PCP è ricca in caroteni (rapporto carotene-clorofilla 4:1), mentre LHCII è più ricca in clorofilla (rapporto carotene-clorofilla 4:14). Sulla base del confronto tra i dati spettroscopici EPR e i calcoli della polarizzazione di spin degli spettri, basati sulla conservazione di spin nel processo di TTET e sulla struttura dei complessi proteici, è stato possibile individuare nei due sistemi antenna considerati, le coppie di molecole specificatamente coinvolte nel processo di "quenching" di tripletto (fig. 3) (Di Valentin et al., 2008a; Di Valentin et al., 2009).

Le caratteristiche dei siti di fotoprotezione rivelano che in entrambi le proteine considerate le coppie Chl-Car coinvolte nel TTET sono quelle che presentano la minor distanza centro-centro. Inoltre la coordinazione al Mg della clorofilla, (una molecola d'acqua in PCP e un residuo aminoacidico in LHCII), appare fungere da ponte molecolare nel trasferimento di energia di

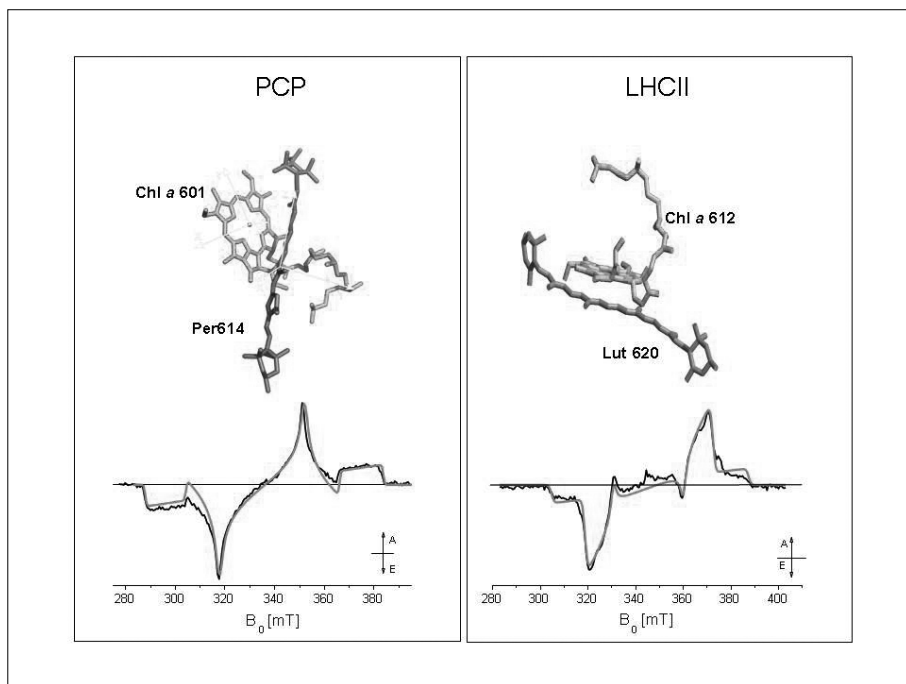


Fig. 3 Coppie clorofilla-peridina e clorofilla-luteina coinvolte nel processo di TTET in PCP e LHCII rispettivamente. Le numerazioni e la nomenclatura si riferiscono alle convenzioni adottate per le strutture dei due complessi. Spettri di tripletto TR-EPR sperimentali (tratto sottile) e simulazioni (tratto spesso) ottenute mediante calcolo del processo TTET per PCP (sinistra) e LHCII (destra)

tripletto. Studi di doppia risonanza elettronica-nucleare (ENDOR) di tripletto, effettuati sui due complessi proteici, hanno infine rivelato che i due caroten (peridina nel caso di PCP, e luteina nel caso di LHCII) presentano forte analogie nella distribuzione elettronica dello stato di tripletto, che appare in entrambi i casi omogeneamente distribuita sull'intera lunghezza del carotene (Di Valentin et al., 2008b).

2) "Quenching" dello stato di singoletto eccitato della clorofilla. "Non-Photochemical Quenching (NPQ)"

Anche se il trasferimento di energia tripletto- tripletto tra clorofilla e carotenoidi è un processo generalmente efficiente nelle varie proteine dei complessi antenna, in particolari condizioni di stress luminoso, il meccanismo fotoprotettivo basato sul solo "quenching" degli stati di tripletto risulta insufficiente. In tali condizioni, le piante attivano meccanismi atti a spegnere l'eccitazione già nello stato di singoletto ($^1\text{Chl}^*$). Questo fenomeno, noto

come “Non-Photochemical Quenching (NPQ)”, corrisponde a un canale non-radiativo di disattivazione degli stati eccitati di singoletto che ha luogo in particolare nei complessi antenna del fotosistema II, quando l'energia della luce viene assorbita in eccesso (Ruban et al., 2012). Vi sono varie componenti nel processo NPQ di cui la più rapida prende il nome di qE. Un modello corrente per l'attivazione di NPQ nelle piante lo mette in relazione al fenomeno dell'acidificazione del lume tilacoidale che si produce in eccesso di illuminazione. Il basso pH induce la sintesi di zeaxantina, tramite il ciclo delle xantofille e l'entrata in azione della proteina PSBS. Il risultato è quello di far commutare le proteine da uno stato antenna a uno stato di dissipazione. Malgrado le linee generali del meccanismo del NPQ siano ben delineate, il dibattito sui meccanismi molecolari è ancora molto acceso (si veda per una analisi sistematica dei meccanismi proposti Ruban et al., 2012).

Utilizzando la tecnica di doppia risonanza ODMR (optically detected magnetic resonance), ci siamo posti l'obiettivo di misurare *in vivo* l'efficacia del “quenching” di singoletto, attraverso la misura diretta degli stati di tripletto di clorofilla in condizioni NPQ. Infatti il “quenching” degli stati $^1\text{Chl}^*$ è stato ampiamente studiato solo mediante misure di fluorescenza, mentre non è noto se i riarrangiamenti strutturali che sono stati ipotizzati in relazione all'instaurarsi dello stato dissipativo siano effettivamente caratterizzati da una bassa resa di tripletto di clorofilla nei vari complessi antenna del fotosistema. Allo stesso tempo, non è noto se la capacità intrinseca di “quenching” di tripletto da parte dei carotenoidi subisca delle variazioni in seguito ai cambiamenti strutturali indotti dal meccanismo di NPQ. Sfruttando la sensibilità e selettività intrinseche alla spettroscopia ODMR, abbiamo cercato di rispondere a queste domande, misurando le popolazioni di tripletto nel muschio *Physcomitrella patens* in condizioni di bassa e alta illuminazione. È noto infatti che la spettroscopia ODMR è particolarmente adatta alla misura di quantità anche molto modeste di stati di tripletto e si è dimostrata una tecnica potente e unica nel consentire l'assegnazione di varie popolazioni di tripletto ($^3\text{Car}^*$ e $^3\text{Chl}^*$) a siti specifici del fotosistema. Il principio su cui è basata questa tecnica consiste nel indurre transizioni tra sottolivelli di spin elettronico degli stati di tripletto, rivelando gli effetti indiretti prodotti dalla risonanza nelle proprietà ottiche del sistema, quali la fluorescenza o l'assorbimento. La sensibilità della spettroscopia ottica risulta pertanto accoppiata alla selettività della spettroscopia magnetica (per una descrizione dettagliata della tecnica si veda: Carbonera, 2009).

I risultati ottenuti hanno dimostrato che l'attivazione di NPQ riduce sensibilmente la formazione di stati di tripletto di clorofilla in tutti i complessi antenna, sia periferici che di “core”, e che le variazioni conformazionali asso-

ciate allo stato dissipativo non portano alla formazione di nuovi stati di tripletto di clorofilla in siti interni, esposti o di interfaccia tra diversi complessi antenna, dimostrando così che il controllo sulla formazione di $^3\text{Chl}^*$ è molto efficiente e che non vi è necessità di modificare la capacità dei carotenoidi a dare TTET nello stato dissipativo (*in press*).

La definizione a livello molecolare dei meccanismi deputati alla fotoprotezione comincia a essere recepito anche dai ricercatori impegnati ne campo della fotosintesi artificiale.

Non solo sono state sintetizzate diadi e triadi molecolari in cui gli stati di tripletto fotoindotti nelle porfirine vengono trasferiti via TTET a molecole di carotene a esse legate (Carbonera et al., 1997a; Carbonera et al., 1997b; Gust et al., 2012), ma anche il “quenching” di singoletto è stato riprodotto in sistemi artificiali a base di ftalocianine e caroteni (Liao et al., 2012). Lo studio del comportamento fotofisico di quest’ultimi ha consentito di proporre tre meccanismi per il possibile “quenching” di singoletto: 1) trasferimento di carica da ftalocianina a carotene seguito da ricombinazione a stato fondamentale; 2) trasferimento di energia allo stato S_1 proibito dei carotenoidi da parte della ftalocianina e susseguente decadimento termico; 3) mescolamento eccitonico tra lo stato di singoletto eccitato di ftalocianina e lo stato S_1 dei carotenoidi. Quale (o quali) di questi meccanismi sia operativo nei sistemi naturali rimane tuttavia da chiarire.

CONCLUSIONI

Solo recentemente la ricerca di base sulla fotosintesi e la definizione dei meccanismi molecolari che la regolano hanno consentito alla ricerca finalizzata alla fotosintesi artificiale di raggiungere la fase di maturità che permetterà di integrare i singoli elementi sviluppati in un sistema complesso per la produzione di combustibile a partire dall’energia solare.

In questa prospettiva, le strategie future per la fotosintesi artificiale dovranno includere la mimesi della fotosintesi naturale non solo a livello di organizzazione supramolecolare, ma anche relativamente ai processi di fotoprotezione che potranno consentire alle macchine molecolari per la conversione di energia di resistere alle fotoossidazioni.

RIASSUNTO

Un approccio adottato nella ricerca per lo sfruttamento dell’energia solare è quello che s’ispira alla fotosintesi naturale per costruire sistemi artificiali di conversione dell’energia

solare in combustibile. La fotosintesi artificiale si basa su una sorta di lego chimico atto a riprodurre i vari stadi della fotosintesi producendo da ultimo un combustibile più utilizzabile dei carboidrati, quale ad esempio idrogeno. Malgrado siano stati raggiunti degli obiettivi importanti nella "biomimesi" dei processi, vi sono ancora vari problemi da risolvere nell'ottenimento di un sistema completo ed efficiente nella resa di conversione fotochimica. Tra questi i principali sono l'integrazione dei vari elementi e la fotostabilità, spesso minata dalla fotoossidazione dei componenti che si genera a partire dagli stati di tripletto dei vari fotorecettori. Nei sistemi fotosintetici naturali la fotoprotezione prevede diversi livelli e meccanismi di azione, attualmente oggetto di intenso studio. La mimesi ispirata ai sistemi naturali, relativamente a questo importante aspetto, è ancora solo agli inizi, ma ci si aspetta che possa fornire in futuro elementi importanti per la durata dei sistemi artificiali.

ABSTRACT

An approach adopted in the research field of solar energy conversion is that inspired by natural photosynthesis. The artificial photosynthesis is based on a kind of chemical "lego" adapted to reproduce the various stages of photosynthesis and produce a sustainable fuel, such as molecular hydrogen. In spite of the important objectives achieved in the "bio-mimetic" process, there are still several problems to be solved. The main ones are the integration of the various components developed and their photo-stability. Natural photosynthetic systems have developed several different photoprotection mechanisms, which are currently the subject of intense study. Mimesis inspired by natural systems, with regard to this important aspect, is at the beginning but it is expected to provide in the next future important improvement of the lifetime of the artificial devices.

BIBLIOGRAFIA

- BALZANI V., CREDI A., VENTURI M. (2008): *Photochemical Conversion of Solar Energy*, «ChemSusChem», 1, pp. 26-58.
- BARBER J., ANDERSSON B., (1992). *Too much of a good thing: light can be bad for photosynthesis*, «Trends in Biochemical Sciences», 17, pp. 61-66.
- BARBER J. (2009): *Photosynthetic energy conversion: natural and artificial*, «Chemical Society Reviews», 38, pp. 185-196.
- CARBONERA D., DI VALENTIN M., AGOSTINI G., GIACOMETTI G., LIDDEL P.A., GUST D., MOORE A.L., MOORE T.A., (1997a): *Energy transfer and Spin polarization of the Carotenoid Triplet State in Synthetic Carotenopotphyrin Dyads and in Natural Antenna Complexes*, «Applied Magnetic Resonance », 13, pp. 487-504.
- CARBONERA D., DI VALENTIN M., CORVAJA C., AGOSTINI G., GIACOMETTI G., LIDDEL P.A., KUCIAUSKAS D., MOORE A.L., MOORE T.A., GUST D., (1997b): *Carotenoid triplet detection by time-resolved EPR spectroscopy in carotenopyropheophorbide dyads*, «Journal of Photochemistry and Photobiology», 105, pp. 329-335.
- CARBONERA D. (2009): *Optically detected magnetic resonance (ODMR) of photoexcited triplet states*, «Photosynthesis Research», 102, pp. 403-414.

- COOK T.R., DOGUTAN D.K., REECE S.Y., SURENDRANATH Y., TEETS T.S., NOCERA D.G. (2010): *Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds*, «Chemical Reviews», 110, pp. 6474-6502.
- DEMMIG-ADAMS B., ADAMS W.W. (1992): *Photoprotection and Other Responses of Plants to High Light Stress*, «Annual Review of Plant Physiology», 43, pp. 599-626.
- DI VALENTIN M., BISOL A., FUHS M., LIDDELL P.A., MOORE A.L., MOORE T.A., GUST D., CARBONERA D. (2004): *Photochemistry of artificial photosynthetic reaction centers in liquid crystals probed by multifrequency EPR (9.5 and 95 GHz)*, «Journal of the American Chemical Society», 126, pp. 17074-17086.
- DI VALENTIN M., BISOL A., AGOSTINI G., LIDDELL P.A., KODIS G., MOORE A.L., MOORE T.A., GUST D., CARBONERA D. (2005a): *Photoinduced Long-Lived Charge Separation in a Tetrathiafulvalene-Porphyrin-Fullerene Triad Detected by Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance*. «Journal of Physical Chemistry B», 109, pp. 14401-14409.
- DI VALENTIN M., BISOL A., AGOSTINI G., CARBONERA D. (2005b): *Electronic coupling effects on photoinduced electron transfer in carotene-porphyrin-fullerene triads detected by time-resolved EPR*, «Journal of Chemical Information modeling», 45, pp. 1580-1588.
- DI VALENTIN M., BISOL A., AGOSTINI G., MOORE A.L., MOORE T.A., GUST D., PALACIOS R.E., GOULD S.L., CARBONERA D. (2006): *Time-resolved EPR investigation of charge recombination to a triplet state in a carotene-diporphyrin triad*, «Molecular Physics» 104, pp. 1595-1607.
- DI VALENTIN M., CEOLA S., SALVADORI E., AGOSTINI G., CARBONERA D. (2008a): *Identification by time-resolved EPR of the peridinin directly involved in chlorophyll triplet quenching in the peridinin-chlorophyll a-protein from Amphidinium carterae*, «Biochimica et Biophysica Acta», 1777, pp. 186-195.
- DI VALENTIN M., CEOLA S., AGOSTINI G., GIACOMETTI G.M., ANGERHOFER A., CRESCENZI O., BARONE V., CARBONERA D. (2008b): *Pulse ENDOR and density functional theory on the peridinin triplet state involved in the photo-protective mechanism in the peridinin-chlorophyll a-protein from Amphidinium carterae*, «Biochimica et Biophysica Acta», 1777, pp. 295-307.
- DI VALENTIN M., BIASIBETTI F., CEOLA S., CARBONERA D. (2009): *Identification of the Sites of Chlorophyll Triplet Quenching in Relation to the Structure of LHC-II from Higher Plants. Evidence from EPR Spectroscopy*, «Journal of Physical Chemistry B», 113, pp. 13071-13078.
- DI VALENTIN M., TAIT C., SALVADORI E., CEOLA S., SCHEER H., HILLER R.G., CARBONERA D. (2011): *Conservation of Spin Polarization during Triplet-Triplet Energy Transfer in Reconstituted Peridinin-Chlorophyll-Protein Complexes*, «Journal of Physical Chemistry B», 115, pp. 13371-13380.
- GUST D., MOORE T.A., MOORE A.L. (2012): *Realizing Artificial Photosynthesis*, «Faraday Discussions», 155, pp. 9-26.
- HOFMANN E., WRENCH P.M., SHARPLES F.P., HILLER R.G., WELTE W., DIEDERICH K. (1996): *Structural basis of light harvesting by carotenoids: Peridinin-chlorophyll-protein from Amphidinium carterae*, «Science» 272, pp. 1788-1791.
- KRIEGER-LISZKAY A. (2005): *Singlet oxygen production in photosynthesis*, «Journal of Experimental Botany», 56, pp. 337-346.
- LIAO P., PILLAI S., KLOZ M., GUST D., MOORE A.L., MOORE T.A., KENNIS J.T.M., VAN GRONDELLE R., WALLA P.J. (2012): *On the role of excitonic interactions in carotenoid-phthalocyanine dyads and implications for photosynthetic regulation*, «Photosynthesis Research», 111, pp. 237-243.
- LIU Z., YAN H., WANG K., KUANG T., ZHANG J., GUI L., AN X., CHANG W. (2004):

- Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72 Å resolution*, «Nature», 428, pp. 287-292.
- LUBITZ W., REIJERSE E.J., MESSINGER J. (2008): *Solar water-splitting into H_2 and O_2 : design principles of photosystem II and hyd rogenases*, «Energy & Environmental Science», 1, pp. 15–31.
- RUBAN A.V., JOHNSON M.P., DUFFY C.D.P. (2012): *The photoprotective molecular switch in the photosystem II antenna.*, «Biochimica et Biophysica Acta», 1817, pp. 167-81.

