



УДК 577.344.3

© 1990 г.

А. А. Красновский мл.<sup>1</sup>, М. А. Дж. Роджерс, М. Г. Гальперн\*,  
М. Е. Кинни\*\*, Е. А. Лукьянец\*

## ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СИНГЛЕТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ФТАЛОЦИАНИНАМИ И НАФТАЛОЦИАНИНАМИ

Центр фотохимических исследований, Университет Боулинг Грин, Боулинг Грин,  
Огайо, США;

\* Научно-исследовательский институт органических полупродуктов  
и красителей, Москва;

\*\* Химический факультет, Западный резервный университет, Кливленд, Огайо, США

Методом тушения фотосенсибилизированной люминесценции синглетного молекулярного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) определены константы скорости ( $k_q$ ) дезактивации  $^1\text{O}_2$  мономерными молекулами следующих фталоцианинов и нафталоцианинов в хлороформе: тетра(4-трет-бутил)фталоцианина (I'), окта(3,6-бутокси)фталоцианина (II), тетра(6-трет-бутил)-2,3-нафталоцианина (III), тетра(1-фенил)-2,3-нафталоцианина алюминия (IV), а также три-*n*-гексилсилоксипроизводных кремниевого (V), оловянного (VI), алюминиевого (VII) и галлиевого (VIII) комплексов 2,3-нафталоцианина. Получены следующие значения  $k_q \cdot 10^{-8}$  ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ): 2,9 (I), 59 (II), 100 (III), 20 (IV), 3,9 (V), 53 (VI), 33 (VII), 110 (VIII). Предполагается, что тушение соединением (I) определяется процессом образования комплексов с переносом заряда между  $^1\text{O}_2$  и тушителем. Существенный вклад в процесс тушения  $^1\text{O}_2$  соединениями (II)–(VIII) вносит процесс переноса энергии от  $^1\text{O}_2$  на низколежащие триплетные уровни этих соединений. Полученные данные указывают на возможность применения фталоцианинов и нафталоцианинов в качестве эффективных ингибиторов фотодеструктивных процессов в фотохимических и фотобиологических системах.

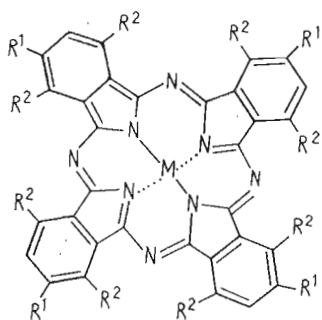
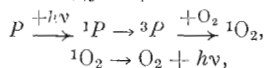
Известно, что живые ткани, в частности ткани кожи, обладают наибольшей прозрачностью в дальней красной и ближней ИК-областях. Поэтому фотосенсибилизаторы с интенсивными максимумами поглощения в этом спектральном диапазоне весьма перспективны для использования в фотодинамической терапии подкожных раковых опухолей [1]. Фталоцианины и нафталоцианины относятся к фотосенсибилизаторам этой группы. Главный максимум их поглощения расположен при 670–880 нм. Некоторые из этих соединений при фотовозбуждении эффективно передают энергию кислороду, образуя возбужденные молекулы  $\text{O}_2$  в метастабильном синглетном  $^1\Delta_g$ -состоянии ( $^1\text{O}_2$ ). Благодаря высокой реакционной способности молекулы  $^1\text{O}_2$  играют роль окислителей, определяющих фотодинамическое поражение клеток [1–5].

Ранее в работах одного из нас было установлено, что многие соединения, эффективно генерирующие  $^1\text{O}_2$  при фотовозбуждении, при отсутствии фотовозбуждения активно тушат  $^1\text{O}_2$ . К таким соединениям относятся хлорофиллы, бактериохлорофиллы и феофитины, порфирины и их металлокомплексы [6–9]. Недавно такое же свойство было обнаружено у кремниевого комплекса нафталоцианина [2] и медного комплекса фталоцианина [10]. В работе [2] было обнаружено, что  $^1\text{O}_2$  эффективно передает энергию на триплетный уровень нафталоцианина, который в аэробных условиях дезактивируется за счет обратного переноса энергии на кислород с образованием  $^1\text{O}_2$ . Однако ввиду высокой эффективности прямого и обратного процессов оставалось неясным, приводит ли нафталоцианин к реальному уменьшению концентрации  $^1\text{O}_2$  в аэробных системах. В работе [10]

<sup>1</sup> Постоянный адрес: биологический факультет, Московский государственный университет, Москва, 119899, СССР.

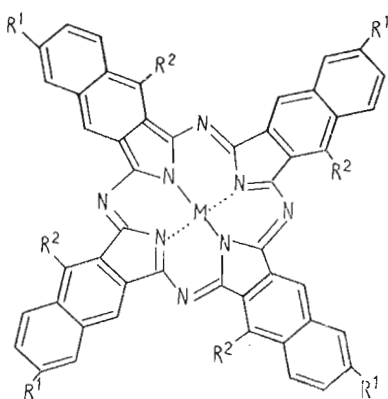
тушение  $^1\text{O}_2$  наблюдалось в растворе, содержащем смесь мономерных и агрегированных молекул фталоцианина, и их относительная активность не изучалась.

В настоящей работе мы сообщаем о свойстве мономерных молекул ряда фталоцианинов и нафталоцианинов (соединения (I)—(VIII)) служить эффективными тушителями  $^1\text{O}_2$  в фотохимических аэробных системах при стационарном (неимпульсном) фотовозбуждении. Очевидно, что это свойство может резко уменьшать реальную фотодинамическую активность этих соединений и делает некоторые из них пригодными для применения в качестве протекторов фотохимических и фотобиологических систем. Для анализа использован метод тушения фотосенсибилизированной люминесценции  $^1\text{O}_2$  (максимум 1270 нм) при стационарном фотовозбуждении сенсибилизатора. Отметим, что в растворах фотосенсибилизаторов эта люминесценция была обнаружена в работах [6, 11] и в настоящее время служит наиболее надежным методом обнаружения и исследования  $^1\text{O}_2$  в фотохимических и фотобиологических экспериментах. Механизм люминесценции соответствует следующей схеме:



Фталоцианины

(I)  $M = \text{Ni}$ ,  $R^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$   
(II)  $M = \text{Ni}$   $R^2 = \text{OC}_4\text{H}_9$



2,3-Нафталоцианины

(III)  $M = \text{Ni}$ ,  $R^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$   
(IV)  $M = \text{AlOH}$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$   
(V)  $M = \text{Si}[\text{OSi}(\mu\text{-C}_6\text{H}_{13})_3]_2$   
(VI)  $M = \text{Sn}[\text{OSi}(\mu\text{-C}_6\text{H}_{13})_3]_2$   
(VII)  $M = \text{AlOSi}(\mu\text{-C}_6\text{H}_{13})_3$   
(VIII)  $M = \text{GaOSi}(\mu\text{-C}_6\text{H}_{13})_3$

Неуказанные  $R^1$  и  $R^2$  равны H

где  $P$ ,  ${}^1P$  и  ${}^3P$  — молекулы фотосенсибилизатора в основном и возбужденных синглетном и триплетном состояниях.

Установлено, что интенсивность фотосенсибилизированной тетрафенилпорфином люминесценции  $^1\text{O}_2$  резко уменьшается после добавления в растворы нафталоцианинов и фталоцианинов. Действующие концентрации тушителей оказались очень малыми ( $10^{-5}$ — $10^{-7}$  M, табл. 1). Отсюда следует, что эффект определяется тушением синглетного кислорода, а не триплетных молекул тетрафенилпорфина. Действительно, легко показать, что из-за малого времени жизни  ${}^3P$  в насыщенном воздухе хлороформе ( $\sim 0,2$  мкс) 2-кратное уменьшение стационарной концентрации  ${}^3P$  должно достигаться при концентрации тушителя не менее  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

Для определения констант скорости тушения  $^1\text{O}_2$  ( $k_q$ ) оказалось необходимым учитывать степень агрегации молекул тушителей, а также скорости их темновой и фотосенсибилизированной деструкции. Оптимальные условия были получены при использовании хлороформа в качестве растворителя. Все исследованные соединения оказались достаточно растворимыми в этой среде. Из-за относительно большого времени жизни

Константы скорости тушения  $^1\text{O}_2$  фталоцианинами и нафталоцианинами

Тушитель	$\lambda_{\text{max}}^*$ , нм	$\varepsilon_{\text{max}}^*$ , $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\text{C} \cdot 10^5$ , $\text{M}^{**}$	$k_{\text{q}}^{**}$ , $\text{M}^{-1}\text{с}^{-1}$ ( $\pm 15\%$ )
I	700	$1,7 \cdot 10^5$	0,2–2	$2,9 \cdot 10^8$
II	772	$1,35 \cdot 10^5$	0,07–0,25	$5,9 \cdot 10^9$
III	772	$2,5 \cdot 10^5$	0,04–0,6	$1,0 \cdot 10^{10}$
IV	813	$2,0 \cdot 10^5$	0,3–0,85	$2,0 \cdot 10^9$
V	771	$4,9 \cdot 10^5$	0,9–3,0	$3,9 \cdot 10^8$
VI	795	$4,9 \cdot 10^5$	0,03–0,35	$5,3 \cdot 10^9$
VII	795	$4,4 \cdot 10^5$	0,1–0,3	$3,3 \cdot 10^9$
VIII	794	$4,4 \cdot 10^5$	0,04–0,15	$1,1 \cdot 10^{10}$

\*  $\lambda_{\text{max}}$  и  $\varepsilon_{\text{max}}$  — положение главного максимума поглощения тушителя и молярный коэффициент поглощения, соответствующий этому максимуму.

\*\* Область концентраций тушителей, использованных для измерения  $k_{\text{q}}$ .

$^1\text{O}_2$  в хлороформе константы удавалось измерять при очень низких концентрациях тушителей (табл. 1). При этих концентрациях спектры поглощения растворов соответствовали описанным в литературе спектрам поглощения мономерных фталоцианинов и нафталоцианинов [12–16]. Дополнительное разведение растворов растворителем не приводило к изменению спектров поглощения. Эти данные показывают, что молекулы тушителей оставались мономерными в исследованных растворах.

Влияние фотодеструкции удалось свести к минимуму благодаря использованию относительно низкой интенсивности возбуждения и низкой концентрации сенсibilизатора, а также благодаря малому времени облучения (1–2 мин). Кроме того, оптическое поглощение растворов контролировали до и после освещения, и, если небольшое фотовыцветание тушителя (не более 10% от исходной величины) все же наблюдалось, его учитывали при расчетах.

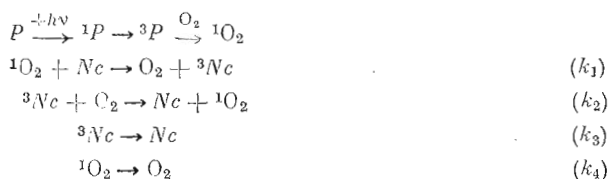
Медленное разрушение тушителей наблюдалось также в темноте. Однако контрольные эксперименты позволили установить, что при хранении растворов не более 1 ч их спектральные свойства остаются неизменными.

Измерения показали, что время жизни фотосенсибилизированной тетрафенилпорфином люминесценции  $^1\text{O}_2$  в хлороформе до введения тушителей составляет 250 мкс. Тушение люминесценции фталоцианинами и нафталоцианинами в этой системе подчиняется уравнению Штерна — Фольмера. Полученные константы скорости тушения суммированы в табл. 1. Рассчитанная по формуле Вавилова — Дебая константа скорости контролируемых диффузией реакций ( $k_{\text{dif}}$ ) составляет  $1,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Сравнение указанных в таблице констант с  $k_{\text{dif}}$  показывает, что все изученные соединения тушат  $^1\text{O}_2$  с высокой эффективностью. У соединений (II), (III) и (VIII) значения  $k_{\text{q}}$  близки к  $k_{\text{dif}}$ , у прочих  $k_{\text{q}}$  на 1–2 порядка меньше. Полученная в наших опытах константа  $k_{\text{q}}$  соединения (I) коррелирует с высокой активностью медного комплекса фталоцианина, измеренной химическим путем в работе [10]. Таким образом, исследованные соединения могут быть рекомендованы для использования в качестве тушителей  $^1\text{O}_2$  в фотохимических и фотобиологических системах. Эффективность их действия сравнима, а в ряде случаев совпадает с эффективностью  $\beta$ -каротина, но в отличие от каротина они обладают слабым поглощением в видимой области спектра и мощной абсорбционной ИК-полосой, что может быть существенным при их практическом применении.

Представляет интерес вопрос о механизме тушения  $^1\text{O}_2$  фталоцианинами и нафталоцианинами. Выполненная нами предварительная оценка показывает, что тушение является физическим, так как квантовый выход фотосенсибилизированного окисления тушителей во всех случаях не превышает нескольких процентов (см. также [17]). У соединения (I) триплетный уровень расположен, по-видимому, выше  $^1\Delta_g$ -уровня кислорода [18]. Поэтому

наиболее вероятно, что тушение  ${}^1\text{O}_2$  происходит в комплексах с переносом заряда между фталоцианином и  ${}^1\text{O}_2$ , т. е. по тому же механизму, что у порфиринов [6—9].

У соединений (II)—(VIII) триплетный уровень расположен несколько ниже  ${}^1\Delta_g$ -уровня кислорода [2, 3]. Тем не менее кислород эффективно тушит триплетное состояние этих соединений, и по крайней мере в одном случае — в растворах соединения (V) — фотосенсибилизированное образование  ${}^1\text{O}_2$  продемонстрировано прямым измерением фотосенсибилизированной люминесценции при 1270 нм [2]. Таким образом, в аэробных условиях при освещении тетрафенилпорфина образуется  ${}^1\text{O}_2$ , который при соударениях с молекулами нафталоцианинов или октабутоксифталоцианина (II) передает энергию на их триплетный уровень с образованием триплетных молекул ( ${}^3\text{Nc}$ ). Тушение  ${}^3\text{Nc}$  кислородом снова приводит к образованию  ${}^1\text{O}_2$ . Если все молекулы  ${}^3\text{Nc}$  дезактивируются в ходе последнего процесса, то в стационарных условиях (при непрерывном или импульсном фотовозбуждении) тушение люминесценции  ${}^1\text{O}_2$ , очевидно, не должно наблюдаться. В действительности часть триплетных молекул дезактивируется также и по другим каналам, например за счет спонтанного процесса, протекающего без участия  $\text{O}_2$ . Это, очевидно, должно приводить к тушению люминесценции  ${}^1\text{O}_2$ , причем эффективность тушения должна определяться стационарным равновесием между следующими элементарными реакциями:



Кинетический анализ этой схемы дает следующее выражение для константы  $k_q$ , рассчитанной по уравнению Штерна — Фольмера:

$$k_q = k_1 / (1 + k_2[\text{O}_2] \tau_t), \quad (1)$$

где  $\tau_t = 1/k_3$ .

Ранее в работах одного из нас были измерены значения  $k_1$ ,  $k_2$  и  $\tau_t$  для соединения (V) [2] и значения  $k_2$  и  $\tau_t$  для соединения (II) [3] (табл. 2). Константу  $k_1$  для соединения (II) можно считать равной  $k_{\text{diff}}$ , так как триплетный уровень (II), судя по данным [2], расположен существенно ниже синглетного уровня кислорода. Концентрация кислорода в насыщенном воздухе хлороформе, как известно, составляет  $2 \cdot 10^{-3}$  М.

Из табл. 2 видно, что в результате расчета по уравнению (1) на основе экспериментально измеренных параметров  $k_1$ ,  $k_2$  и  $\tau_t$  получаются значения  $k_q$ , которые несколько меньше реально измеренных. Это позволяет предположить, что на долю указанного механизма тушения приходится 25—40% от общего эффекта. Остальное, вероятно, определяется другими процессами. Одним из таких процессов могло бы быть тушение  ${}^3\text{Nc}$  кислородом

Таблица 2

Сравнение значений  $k_q$ , рассчитанных по формуле (1) и измеренных экспериментально

Тушитель	$k_1, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	$k_2, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	$\tau_t, \text{MKS}$	$k_q, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	
				расчет	эксперимент
II	$1,2 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^8$	17	$2,2 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^9$
V	$1,16 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^8$	330	$10^9$	$3,9 \cdot 10^8$

Значения  $k_1$ ,  $k_2$  и  $\tau_t$  для соединения (II) — данные работы [3], для (V) — данные работы [2].

без образования  $^1\text{O}_2$ . Однако эффективность такого тушения  $^3\text{Nc}$  кислородом, вероятно, невелика. Например, для соединения (V) она составляет не более 5% от процесса тушения с образованием  $^1\text{O}_2$ .

Другим механизмом может быть образование комплексов с переносом заряда между  $^1\text{O}_2$  и тушителями, т. е. тот же процесс, который определяет тушение  $^1\text{O}_2$  рядом порфиринов и тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианином (I). Это позволяет предположить, что тушение  $^1\text{O}_2$  нафталоцианинами и октабутоксифталоцианином (II) определяется суммой двух физических процессов: образованием комплексов с переносом заряда между  $^1\text{O}_2$  и тушителем и переносом энергии на низколежащий триплетный уровень тушителя с последующей дезактивацией триплетного состояния без участия кислорода.

### Экспериментальная часть

Для исследований использованы растворимые в органических растворителях нафталоцианины и фталоцианины, структурные формулы которых указаны в тексте: тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианин (I), окта(3,6-бутокси)фталоцианин (II), тетра(6-*трет*-бутил)-2,3-нафталоцианин (III), тетра(1-фенил)-2,3-нафталоцианин алюминия (IV), бис(три-*n*-гексилсилокси)-производные кремниевого (V) и оловянного (VI) комплексов, 2,3-нафталоцианина, а также моно(три-*n*-гексилсилокси)-производные алюминиевого (VII) и галлиевого (VIII) комплексов 2,3-нафталоцианина. Соединения (I), (III) и (IV) были синтезированы и очищены в НИИ органических полупродуктов и красителей, остальные соединения — на химическом факультете Западного Резервного Университета в Кливленде. Методы синтеза описаны в работах [12—16].

$^1\text{O}_2$  генерировали фотофизически путем фотовозбуждения тетрафенилпорфина (Serva) в насыщенных воздухом растворах. В качестве растворителя использован хлороформ (Aldrich). Об образовании  $^1\text{O}_2$  судили по фотосенсибилизированной люминесценции  $^1\text{O}_2$  с максимумом при 1270 нм [6]. Основные измерения проводили на установке [2] с возбуждением линией 514 нм (10—50 мВт) от аргонового лазера, совпадающей с максимумом одной из полос поглощения тетрафенилпорфина. Оптическая плотность растворов тетрафенилпорфина при  $\lambda = 514$  нм составляла 0,1—0,15 при концентрации  $(2,5—4) \cdot 10^{-6}$  М. Нафталоцианины и фталоцианины обладают очень низким молярным коэффициентом поглощения в этом спектральном диапазоне, и поэтому при таком возбуждении и использованных в настоящей работе низких концентрациях этих соединений фотосенсибилизированная ими люминесценция  $^1\text{O}_2$  не наблюдалась.

Регистрация свечения осуществлялась охлаждаемым жидким азотом германиевым фотодетектором (Northcoast Scientific Corporation, модель EO-817L) через систему светофильтров и светосильный дифракционный монохроматор (Photon Technology International Inc.). Люминесценцию модулировали механическим прерывателем с частотой 70 Гц (Browler Laboratories Inc., 312C). Затем сигнал фотодетектора через фильтр мюонов (Northcoast, модель 829B) поступал на Lock-in-усилитель (Princeton Applied Research, модель 124A), синхронизированный с прерывателем. Обработка данных и управление установкой осуществлялось XT-совместимым персональным компьютером. Установка позволяла измерять интенсивность и спектры фотосенсибилизированной люминесценции кислорода при стационарном возбуждении.

Для определения времени жизни  $^1\text{O}_2$  использовали компьютеризированную люминесцентную установку с импульсным возбуждением от неодимового лазера (532 нм) и регистрацией неохлаждаемым германиевым фотодиодом через интерференционный светофильтр с максимумом пропускания при 1270 нм [2].

Спектры поглощения измеряли на компьютеризованном однолучевом спектрофотометре Perkin — Elmer. Все измерения проводили в кварцевой кювете толщиной 2 мм. Для расчета концентраций тушителей использо-

ваны значения молярных коэффициентов поглощения ( $\epsilon$ ), указанные в табл. 1. Значения  $\epsilon$  были определены экспериментально и соответствуют полученным ранее в других растворителях [12—16].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spikes J. D. // Photochem. and Photobiol. 1986. V. 43. № 6. P. 691—700.
2. Pirey P. A., Ford W. E., Sounik J. R., Kenney M. E., Rodgers M. A. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 23. P. 7626—7630.
3. Ford W. E., Richter B. D., Rodgers M. A. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 6. P. 2362—2363.
4. Ford W. E., Richter B. D., Kenney M. E., Rodgers M. A. J. // Photochem. and Photobiol. 1989. V. 50. № 3. P. 277—282.
5. Valduga G., Nonell S., Reddi E., Jori J., Braslavsky S. E. // Photochem. and Photobiol. 1988. V. 48. № 1. P. 1—5.
6. Krasnovsky A. A., Jr. // Photochem. and Photobiol. 1979. V. 29. № 1. P. 29—36.
7. Венедиктов Е. А., Красновский А. А., мл. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 4. С. 395—398.
8. Красновский А. А., мл., Венедиктов Е. А., Черненко О. В. // Биофизика. 1982. Т. 27. № 6. С. 936—972.
9. Красновский А. А., мл., Выгегжанина И. В., Дроздова Н. Н., Красновский А. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 2. С. 474—477.
10. Lagorio M. G., D'Aliso L. E., San Román E. A., Braslavsky S. E. // J. Photochem. and Photobiol. B. 1989. V. 3. № 4. P. 615—624.
11. Красновский А. А., мл. // Биофизика, 1976. Т. 21. № 4. С. 748—749.
12. Cook M. J., Dunn A. J., Howe S. D., Thompson A. J., Harrison K. J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1. 1988. P. 2435—2458.
13. Козиов Е. И., Лукьянец Е. А. // Журн. общей химии 1972. Т. 42. № 3. С. 696—698.
14. Гончарова Г. И., Гальперн М. Г., Лукьянец Е. А. // Журн. общей химии. 1982. Т. 52. № 3. С. 666—670.
15. Михаленко С. А., Барканова С. В., Лебедев О. Л., Лукьянец Е. А. // Журн. общей химии. 1974. Т. 41. № 12. С. 2735—2739.
16. Whetler B. D., Nagasubramanian J., Bard A. J., Schechtman L. A., Dininny D. R., Kenney M. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 26. P. 7404—7410.
17. McCubin I., Philips D. // J. Photochem. 1986. V. 34. № 2. P. 187—195.
18. Vincett P. S., Voigt E. M., Rienckhoff K. E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 8. P. 4131—4140.

Поступила в редакцию  
5.11.1990

A. A. KRASNOVSKY, Jr.<sup>1</sup>, M. A. J. RODGERS, M. G. GALPERN\*,  
M. E. KENNEY\*\*, E. A. LUKJANETZ\*

#### QUENCHING OF THE LUMINESCENCE OF SINGLET MOLECULAR OXYGEN BY PHTHALOCYANINES AND NAPHTHALOCYANINES

Center for Photochemical Sciences, Bowling Green State University, Bowling Green,  
Ohio, USA:

\*Institute of Organic Intermediates and Dyes, Moscow, 103787;

\*\*Chemistry Department, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA

Using the direct measurement of the photosensitized luminescence of singlet molecular oxygen ( $^1O_2$ ) the rate constants ( $k_q$ ) have been determined for  $^1O_2$  quenching by the following phthalocyanines and naphthalocyanines in chloroform: tetra-(4-*tert*-butyl) phthalocyanine (I), octa-(3,6-butoxy)-phthalocyanine (II), tetra-(6-*tert*-butyl)-2,3-naphthalocyanine (III), aluminium tetra-(1-*tert*-phenyl)-2,3-naphthalocyanine (IV), tri-(*n*-hexylsiloxy)-derivatives of silicon-(V), tin-(VI), aluminium-(VII) and gallium-(VIII) 2,3-naphthalocyanine. The following  $k_q$  values were obtained ( $k_q \cdot 10^{-8}$ ,  $M^{-1}s^{-1}$ ): 2.9 (I), 59 (II), 100 (III), 20 (IV), 3.9 (V), 53 (VI), 33 (VII), 110 (VIII). The data suggest that quenching by (I) is mostly caused by the formation of charge transfer complexes in collisions between  $^1O_2$  and the quencher. The energy transfer from  $^1O_2$  to the low-lying triplet states of the quenchers strongly contributes into  $^1O_2$  quenching by (II)—(VIII). It was concluded that phthalocyanines and naphthalocyanines might be efficient inhibitors of photodestructive processes in photochemical and photobiological systems.

<sup>1</sup> Permanent address: Department of Biology, Moscow State University, Moscow, 119899, USSR.