

## FOTOLABILNÍ CHRÁNICÍ SKUPINY

MIROSLAV ZABADAL a PETR KLÁN

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno  
e-mail: klan@sci.muni.cz

Věnováno profesoru Jaroslavu Jonasovi k 65. narozeninám.

Došlo dne 26.II.2001

Klíčová slova: chránící skupiny, fotochemie, syntéza

## Obsah

1. Úvod
2. 2-Nitrobenzyllová skupina
3. (2-Nitrofenyl)aminová skupina
4. 2-Fenyl-2-oxoethyllová skupina
5. Fenoxo- a benzyloxyskupiny
6. 2-(2-Azidofenyl)ethyllová skupina
7. Benzensulfonylová skupina
8. Závěr

## 1. Úvod

Syntéza sloučeniny s několika funkčními skupinami je obvykle náročná na počet reakčních stupňů. Při plánování jednotlivých reakcí tak musíme brát v úvahu reaktivitu všech skupin za daných reakčních podmínek, a proto sloučeniny často modifikujeme, abychom vedlejší a nechtěným reakcím zamezili. Jedním z možných způsobů je použití chránících skupin, které funkční skupinu derivatizují a ve vhodném okamžiku ji opět uvolní<sup>1</sup>. Každá taková operace znamená několik syntetických kroků navíc, a proto u nich vyžadujeme selektivitu, vysoké chemické výtěžky, jednoduchost a nízkou cenu realizace. Vznikající vedlejší produkty by měly být netoxické a dále v reakční směsi nereagovat.

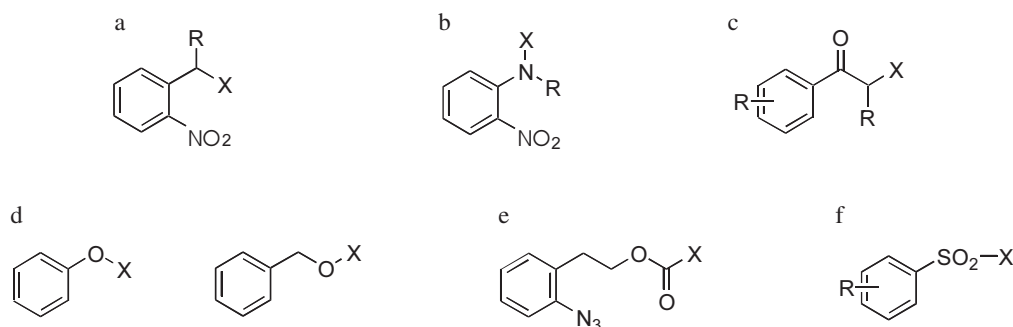
Dnes se s úspěchem používá několik typů chránících skupin (obr. 1), které se z funkční skupiny odstraňují fotochemicky. Nazývají se fotolabilní chránící skupiny<sup>2-6</sup> (PPG – Photolabile (photoremovable; photoreleasable) Protecting Groups) a jsou předmětem tohoto přehledného článku. Tyto skupiny mají význam nejen pro syntetickou organickou chemii, ale jsou využívány i k chránění funkčních skupin v biologicky významných materiálech. Chrání-li se u biologicky aktivní molekuly funkční skupina, která se podílí na její aktivitě, molekula se někdy označuje jako fotobiologický spouštěč. Fotolýzou se PPG uvolní nebo modifikuje a aktivita molekuly se obnoví<sup>7</sup>. Stejně tak je namístě zmínit se o orthogonalitě chránících skupin<sup>8-10</sup>, které se využívá například při syntézách oligonukleotidů v pevné fázi<sup>11,12</sup>. Kromě všech nároků, které jsou kladeny na běžnou chránící skupinu, musí fotolabilní chránící skupina splňovat další dva požadavky: a) vysoký kvantový výtěžek a velká rychlost odštěpení skupiny a b) možnost použití širokého rozsahu vlnových délek. Zejména u biologických materiálů usilujeme o PPG, která se bude odstraňovat zářením ve viditelné oblasti, čímž se vyvarujeme fotodestrukce zbytku molekuly. Fotolabilní chránící skupiny mohou být uvolněny přímým ozářením nebo fotosenzibilací, případně fotoreakcí s jinou molekulou.

V tomto článku bychom rádi upozornili na nejpoužívanější fotolabilní chránící skupiny a zároveň na nejnovější trendy v této oblasti fotochemie, a tak navázali na dřívější přehledné články o fotolabilních chránících skupinách<sup>2-4,13,14</sup>.

## 2. 2-Nitrobenzyllová skupina

2-Nitrobenzyllová (NBz) skupina (obr. 1a) je široce užívanou a možná nejpoužívanější fotolabilní chránící skupinou pro mnoho funkčních skupin, jako jsou alkoholy<sup>15-17</sup>, karboxylové kyseliny<sup>18,19</sup>, aminy<sup>21-22</sup>, fosfáty<sup>23,24</sup> a thiohy<sup>25</sup>, zejména v reakčním prostředí, kde hrozí kyselá hydrolyza. Schéma 1 naznačuje průběh fotoindukovaného odštěpení NBz skupiny chránící karboxylovou funkci.

Mechanismus fotochemického odštěpení NBz skupiny byl studován u 2-nitrobenzylesterů pomocí zábleskové fotolýzy<sup>26,27</sup>. Tripletové excitovaný ester *I* intramolekulárně odště-

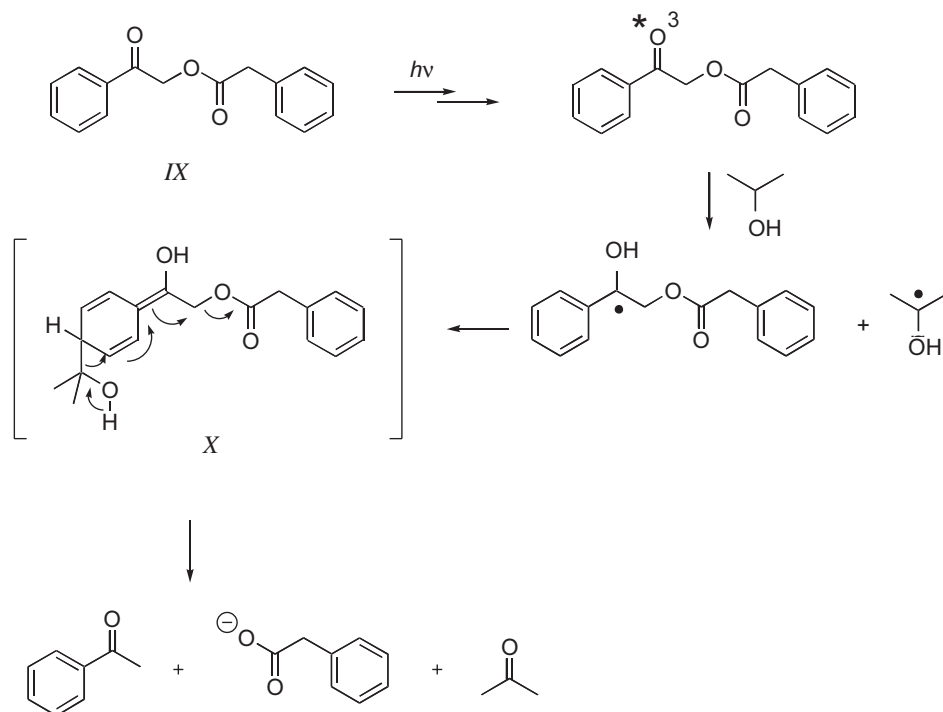
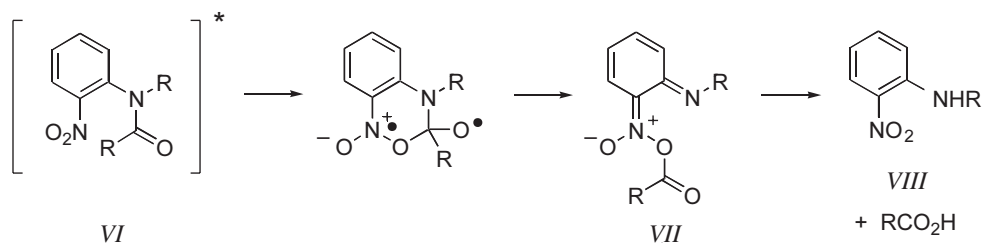
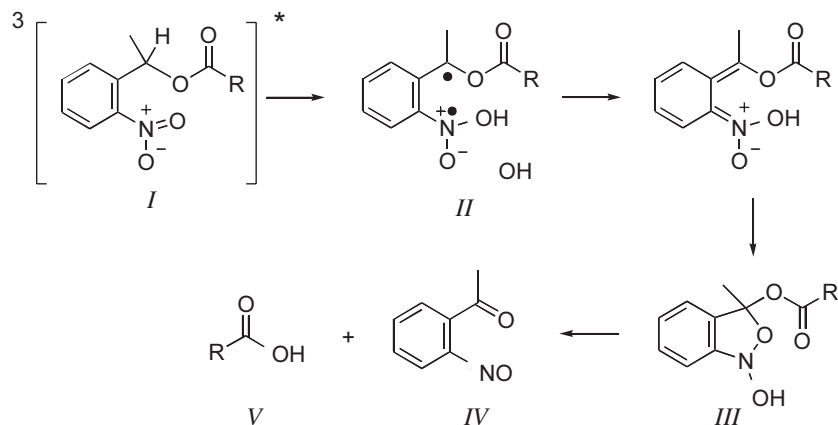


Obr. 1. a – 2-Nitrobenzyllová skupina, b – (2-nitrofenyl)aminová skupina, c – 2-fenyl-2-oxoethyllová skupina, d – fenoxo- a benzyloxyskupiny, e – 2-(2-azidofenyl)ethyllová skupina, f – benzensulfonylová skupina

puje vodík za vzniku biradikálu *II*, tj. dochází k intramolekulární fotoredukci nitroskupiny<sup>28</sup>. Reakční sekvence pokračuje přes (1-hydroxy-3-methyl-1,3-dihydro-benzo[c]isoxazol-3-yl)ester *III*, který se štěpí za vzniku 2-nitrosoacetofenonu *IV* a příslušné karboxylové kyseliny *V*. Kinetika fotoindukovaného odštěpení NBz skupiny je závislá na  $\alpha$ -substituentu, přičemž alkyl- a arylsubstituenty významně zvyšují kvantový

výtěžek reakce až na  $\Phi \sim 0,2$ . Postupem let se NBz skupina modifikovala, zejména za účelem zvýšení účinnosti reakce. S úspěchem byly např. použity [2-(2-nitrofenyl)ethoxy]karbonylové a [2-(2-nitrofenyl)ethyl]sulfonylové chránící skupiny v chemii nukleosidů a nukleotidů<sup>29</sup>.

Ve snaze o zjednodušení fotolýzy fotolabilních chránících skupin je v poslední době v popředí zájmu použití chránících



skupin, které se obejdou bez jakékoli účasti okolního prostředí, tj. které se odštěpí přímým ozářením. Biochemické a biologické aplikace navíc vyžadují vyloučení toxických látek v průběhu celého procesu a vysokou účinnost reakce. NBz skupina a její deriváty nejsou v tomto ohledu zcela vhodnými, neboť poskytují nitrososloučeniny jako meziproducty a vedlejší produkty; ty jsou značně reaktivní a navíc absorbují UV záření, čímž snižují kvantový výtěžek reakce.

### 3. (2-Nitrofenyl)aminová skupina

Skupinou strukturně podobnou s NBz skupinou je (2-nitrofenyl)aminoskupina (NPA – 2-NitroPhenylAmino, obr. 1b), která se používá zejména ke chránění karboxylových kyselin<sup>30,31</sup>. Odštěpení skupiny např. z 4,5-dimethoxy-2'-nitroanilidu VI vede k vytvoření volné karboxylové kyseliny. Schéma 2 naznačuje mechanismus, ve kterém se jako meziproduct tvoří ester alkyldenazinové kyseliny VII a vedlejším produktem je 2-nitro-*N*-substituovaný anilin VIII.

### 4. 2-Fenyl-2-oxoethylová skupina

Jednou z nejrozšířenějších fotolabilních chránících skupin je 2-fenyl-2-oxoethylová (fenacylová) skupina (PAC – PhenACyl, obr. 1c), využívaná pro karboxylové kyseliny<sup>32–36</sup>, fenoly<sup>37</sup>, fosfáty<sup>38</sup> nebo aminy<sup>39,40</sup>. Ve srovnání s NBz skupinou odštěpení PAC probíhá rychleji a s podobnými kvantovými výtěžky, avšak díky svým absorpčním charakteristikám vyžaduje použití záření o kratší vlnové délce. Při některých aplikacích mohou reaktivní radikály, vznikající za určitých podmínek v průběhu reakce, poškodit biologický materiál, tzn. skupina nemusí být vhodný fotochemický spouštěč.

Příkladem mechanismu odštěpení PAC skupiny je fotoindukované odštěpení vodíku z propan-2-olu karboxylovou sku-

pinou PAC esteru fenylacetové kyseliny IX. Vzniklý radikál se fragmentuje, zřejmě přes meziproduct X, na volnou kyselinu a acetofenon (schéma 3) (cit.<sup>41</sup>). Jde tedy o bimolekulární fotochemickou reakci; přímé ozáření PAC esteru nevede k účinné reakci.

PAC skupina může být uvolněna též fotolýzou za přítomnosti fotosenzibilátoru, který je dobrým donorem elektronu v excitovaném stavu. Výběr senzibilátoru tak předurčuje vlnovou délku použitého záření, což znamená možnost širokého uplatnění v organické syntéze i biochemii. Mechanismus senzibilace, navržený Falveyem, je naznačen ve schématu 4, kde jako donor elektronu vystupuje *N,N*-dimethylanilin a jako akceptor PAC ester XI (cit.<sup>35,36</sup>). PAC estery karboxylových kyselin mohou být i kovalentně vázány k senzibilátoru (např. *N,N*-dimethylanilinu) a k uvolnění karboxylové kyseliny dochází díky intramolekulárnímu přenosu elektronu<sup>42</sup>.

V nedávné době studoval Givens se spolupracovníky 2-(4-hydroxyfenyl)-2-oxoethylovou (4-hydroxyfenacylovou) skupinu jako chránící skupinu pro karboxylové kyseliny při syntéze oligopeptidů<sup>43,44</sup>. Tato skupina navíc dříve sloužila ke chránění derivátů kyseliny fosforečné a karboxylových kyselin<sup>45–47</sup>. Její fotolýza probíhá přes tripletový stav a produktem jsou 4-hydroxyfenylacetová a příslušná karboxylová kyselina.

V minulém roce jsme navrhli 2-oxo-2-(2,5-dimethylfenyl)ethylovou (dimethyl-fenacylovou) chránící skupinu (DMP – DiMethylPhenacyl) pro karboxylové kyseliny<sup>48,49</sup>, sulfáty a fosfáty<sup>50</sup>, která byla koncipována na základě dřívějších studií *o*-alkylsubstituovaných derivátů acetofenonu<sup>51–53</sup>. Odštěpení této fotolabilní chránící skupiny je založeno na intramolekulárním odštěpení vodíku z methylové skupiny v *ortho* poloze. Jde o přímou fotolýzu, která nepotřebuje spoluúčast žádné další látky. Reakce DMP esteru probíhá přes tripletový excitovaný stav XII, 1,4-biradikál XIII a enol XIV. Odštěpení karboxylové kyseliny v benzenu je doprovázeno vznikem 6-methylindan-1-onu XV (schéma 5). Přítomný nukleofil (např. methanol) atakuje enol a vzniká 2-(methoxymethyl)-5-me-

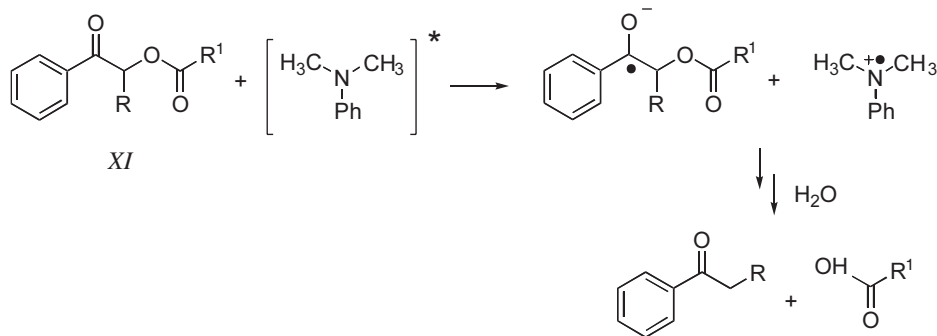


Schéma 4

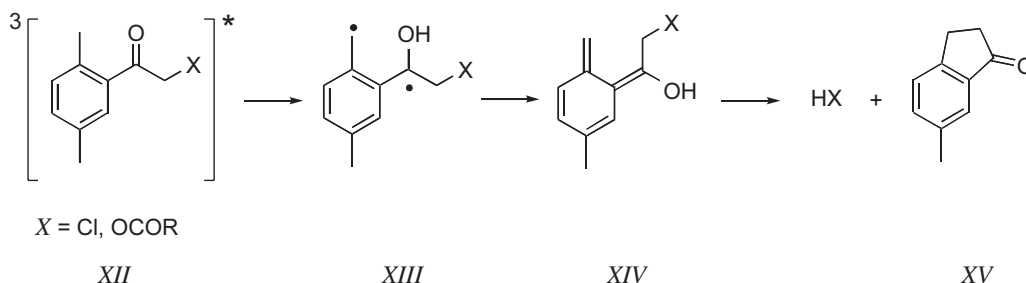


Schéma 5

thylacetofenon jako další vedlejší produkt. Kvantové výtěžky DMP esterů jsou srovnatelné s kvantovými výtěžky NBZ esterů a fotoproducty nejsou toxické.

Do řady těchto skupin můžeme zařadit i chránící skupiny vycházející ze struktury 1,2-difenyl-2-oxoethylové (desylové: XI, R = Ph) skupiny<sup>54-57</sup>. Ozáření této fotolabilní chránící skupiny dochází k  $\alpha$ -štěpení (Norrishově reakci typu I) nebo fotocyklizaci. Ve druhém případě skupina snadno eliminuje substituent v  $\alpha$ -poloze ve formě radikálu za vzniku příslušné kyseliny a fotocyklizačního produktu 2-fenyl-1-benzofuranu, příp. jeho dimeru<sup>58,59</sup>. Derivatizace této PPG na karbonát rozšířilo její aplikační možnosti. Skupina se běžně využívá ke chránění 5'-hydroxylové skupiny nukleosidů<sup>60,61</sup>, alkoholů<sup>60</sup>, aminů<sup>55</sup>, thiolů<sup>60</sup>, karboxylových kyselin<sup>62</sup> nebo některých biologicky aktivních peptidů<sup>63</sup>.

## 5. Fenoxo- a benzyloxyskupiny

Odštěpení fenoxyskupiny (obr. 1d) chránící karboxylové kyseliny zahrnuje homolytické štěpení esteru (např. XVI) za vzniku fenoxo- a acylradikálů<sup>64,65</sup>. Tyto částice se ve smyslu foto-Friesovy reakce buď rekombinují za vytvoření acylfenolů nebo odštěpí vodík z prostředí za vzniku fenolu a karboxylové kyseliny (schéma 6). Nižší fotochemická účinnost a tvorba reaktivních radikálů poněkud odrazuje od výběru této skupiny jako PPG.

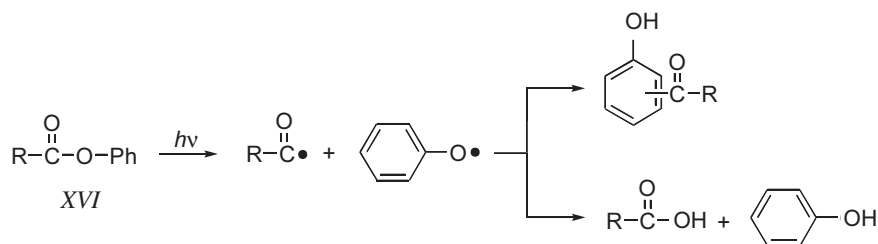


Schéma 6

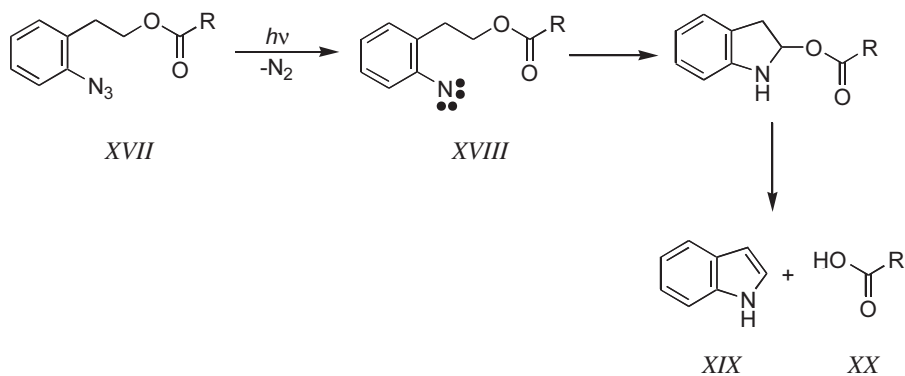


Schéma 7



Schéma 8

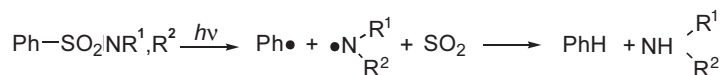


Schéma 9

Jako fotolabilní chránící skupina aminů při syntéze peptidů je často používána benzyloxykarbonylová (obr. 1d) skupina. Reakce probíhá díky heterolytickému štěpení C–O vazby za vytvoření příslušného benzylového kationtu<sup>66</sup>. Odštěpení skupiny obvykle probíhá s vysokými chemickými výtěžky.

## 6. 2-(2-Azidofenyl)ethylová skupina

2-(2-Azidofenyl)ethylová (obr. 1e) fotolabilní chránící skupina dnes patří již mezi klasické chránící skupiny karboxylových kyselin<sup>67</sup>. Mechanismus fotolýzy esteru XVII (schéma 7) zahrnuje fragmentaci azidové skupiny na nitren XVIII a dusík, následnou cyklizaci a štěpení na pyrrol XIX a příslušnou karboxylovou kyselinu XX.

## 7. Benzensulfonylová skupina

Do této kategorie zařazujeme estery a amidy sulfonových kyselin. Estery jsou využívány pro chránění hydroxyskupin<sup>68,69</sup>. Mechanismus fotolýzy byl intenzivně studován začátkem 70. let, kdy se zjistilo, že se singletově excitovaná molekula homolyticky štěpí na C–S vazbě za současného uvolnění oxidu siřičitého a tvorbou alkoxyradikálu, který vytvoří alkohol odštěpením vodíku z prostředí (schéma 8). Kvantové výtěžky fragmentace esterů sulfonových kyselin

se pohybují v rozmezí  $\Phi = 0,02-0,07$ . Nevýhodou je nutnost použití UV záření s krátkou vlnovou délkou (obvykle  $\sim 254$  nm), což může vyvolat fotodegradaci výchozího materiálu.

Amidy sulfonových kyselin se po ozáření fragmentují podobně jako estery za vzniku příslušného aminu (schéma 9) (cit.<sup>70</sup>). Uplatňují se především v oblasti chemie aminokyselin a peptidů.

## 8. Závěr

V tomto článku bylo naší snahou představit širší chemické obci klasické i nové fotolabilní chránící skupiny, které našly využití v organické syntéze a biochemii. Článek si neklade za cíl obsáhnout celou problematiku této oblasti chemie, ale spíše upozornit na její nejdůležitější aspekty. V tabulce I jsou fotolabilní chránící skupiny uspořádány podle typu funkční skupiny, která je chráněna. Výčet obsahuje informaci nejen o chemických, ale i fotochemických účinnostech jejich odstranění, tj. uvolnění požadovaného produktu.

Tabulka I  
Přehled použití fotolabilních chránících skupin

Funkční skupina	PPG <sup>a</sup>	Chemické výtěžky [%] (kvantové výtěžky $\Phi$ ) <sup>b</sup>	Lit.
-COOH	NBz	70–100 (0,08–0,21)	18,19,71
	NPA	80–95	30
	PAc	49–100	32–36
	4-hydroxyPAc	n.h. <sup>c</sup> (0,20–0,41)	44
	desyl	57–93 (~0,30)	56,58,59,62
	DMP	85–95 (0,11–0,25)	48
	1-naftoxy-	8–46	65
	karbonyl		
	azidoaryl	65–70	67
	-OH	NBz	37–100 (0,19–0,27)
pixyl (9-fenyl-9H-xanthen-9-yl)		78–97	72
sulfonyl		62–100 (0,02–0,07)	68,69
PAc		88–96	37
desyl		88–98	60
-NH <sub>2</sub>	NBz	~100	20–22
	benzyloxy-	70–85	66
	karbonyl		
	sulfonyl	10–98	70
	PAc	n.h. <sup>c</sup>	39,40
-O-P(O)R <sub>2</sub>	desyl	n.h. <sup>c</sup>	55
	NBz	90 (0,49–0,63)	23,24,73
	PAc	60–90	38
	4-hydroxyPAc	n.h. <sup>c</sup> (0,30–0,38)	47
	desyl	n.h. <sup>c</sup> (0,01–0,36)	46
>C=O	NBz	86–90	74
	1,3-dithian-2-yl	35–97	75

<sup>a</sup> Zkratky vysvětleny v textu, <sup>b</sup> výtěžky odstranění PPG, <sup>c</sup> neznámá hodnota (nenalezena v literatuře)

## LITERATURA

- Greene T. W., Wuts P. G. M.: *Protective Groups in Organic Chemistry*. Wiley, New York 1999.
- Pillai V. N. R.: *Synthesis* 1980, 1.
- Sammes P. G.: *Q. Rev., Chem. Soc.* 24, 37 (1970).
- Amit B., Zehavi U., Patchornik A.: *Isr. J. Chem.* 12, 103 (1974).
- Pillai V. N. R.: *Org. Photochem.* 9, 225 (1987).
- Zehavi V.: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 46, 179 (1988).
- Willner I., Willner B., v knize: *Biological Applications of Photochemical Switches* (Morrison H., ed.), kap. 1. Wiley, New York 1993.
- Kocienski P. J., v knize: *Protecting Groups* (Thieme Foundations of Organic Chemistry Series). Book News, Portland 2000.
- Gomez-Martinez P., Guibe F., Albericio F.: *Lett. Pept. Sci.* 7, 187 (2000).
- Kim B. M., Cho J. H.: *Tetrahedron Lett.* 40, 5333 (1999).
- McMinn D. L., Hirsch R., Greenberg M. M.: *Tetrahedron Lett.* 39, 4155 (1998).
- Matray T. J., Yoo D. J., McMinn D. L., Greenberg M. M.: *Bioconjug. Chem.* 8, 99 (1997).
- Binkley R. W., Flechtner T. W., v knize: *Synthetic Organic Photochemistry* (Horspool W. M., ed.), str. 375. Plenum Press, New York 1984.
- Binkley R. W.: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 38, 105 (1981).
- Bartholomew D. G., Broom A. D.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1975, 38.
- Uesugi S., Tanaka S., Ohtsuka E., Ikehara M.: *Chem. Pharm. Bull.* 26, 2396 (1978).
- Peng L., Goeldner M.: *J. Org. Chem.* 61, 185 (1996).
- Cama L. D., Christensen B. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 100, 8006 (1978).
- Gee K. R., Niu L., Schaper K., Hess G. P.: *J. Org. Chem.* 60, 4260 (1995).
- Kalbag S. M., Roeske R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 97, 440 (1975).
- Cummings R. T., Krafft G. A.: *Tetrahedron Lett.* 29, 65 (1988).
- Cameron J. F., Frechet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4303 (1991).
- Walker J. W., Reid G. P., McCray J. A., Trentham D. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 110, 7170 (1988).
- Reinhard R., Schmidt B. F.: *J. Org. Chem.* 63, 2434 (1998).
- Pillai V. N. R., v knize: *Organic Photochemistry and Photobiology* (Horspool W. M., Song P.-S., ed.), kap. 62. CRC Press, Boca Raton 1994.
- Schupp H., Wong W. K., Schnabel W.: *J. Photochem.* 36, 85 (1987).
- Zhu Q. Q., Schnabel W., Schupp H.: *J. Photochem.* 39, 317 (1987).
- Döpp D., v knize: *Organic Photochemistry and Photobiology* (Horspool W. M., Song P.-S., ed.), kap. 81. CRC Press, Boca Raton 1994.
- Giegrich H., Eisele-Bühler S., Hermann C., Kvasnyuk E., Cherabula R., Pfeleiderer W.: *Nucleosides Nucleotides* 17, 1987 (1998).

30. Amit B., Patchornik A.: *Tetrahedron Lett.* 14, 2205 (1973).
31. Amit B., Ben-Efraim D. A., Patchornik A.: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 843 (1976).
32. Stelakatos G. C., Paganou A., Zervas L.: *J. Chem. Soc. C* 1966, 1191.
33. Sheehan J. C., Umezawa J.: *J. Org. Chem.* 38, 3771 (1973).
34. Jagdale S. J., Patil S. V., Salunkhe M. M.: *Synth. Commun.* 26, 1747 (1996).
35. Banerjee A., Falvey D. E.: *J. Org. Chem.* 62, 6245 (1997).
36. Banerjee A., Lee K., Yu Q., Fang A. G., Falvey D. E.: *Tetrahedron Lett.* 39, 4635 (1998).
37. Hendrickson J. B., Kandall C.: *Tetrahedron Lett.* 11, 343 (1970).
38. Banerjee A., Lee K., Falvey D. E.: *Tetrahedron* 55, 12699 (1999).
39. Fletcher A. R., Jones J. H., Ramage W. I., Stachulski A. V., v knize: *Peptides* (Siemion I. Z., Kupryszewski U., ed.), str. 168. Wrocław University Press, Wrocław 1979.
40. Fletcher A. R., Jones J. H., Ramage W. I., Stachulski A. V.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1979, 2261.
41. Banerjee A., Falvey D. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 120, 2965 (1998).
42. Lee K., Falvey D. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 122, 9361 (2000).
43. Givens R. S., Jung A., Park C.-H., Weber J. F. W., Bartlett W.: *J. Am. Chem. Soc.* 119, 8369 (1997).
44. Givens R. S., Weber J. F. W., Conrad P. G. II, Orosz G., Donahue S. L., Thayer S. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2687 (2000).
45. Epstein W. W., Garrossian M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 532.
46. Givens R. S., Athey P. S., Matuszewski B., Kueper L. W., Xue J.-Y., Fister T.: *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6001 (1993).
47. Park C.-H., Givens R. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 119, 2453 (1997).
48. Klán P., Zabadal M., Heger D.: *Org. Lett.* 2, 1569 (2000).
49. Zabadal M., Pelliccioli A. P., Klán P., Wirz J.: *J. Phys. Chem. A*, v tisku.
50. Klán P., Pospíšil T.: nepublikované výsledky.
51. Pelliccioli A. P., Klán P., Zabadal M., Wirz J.: *J. Am. Chem. Soc.* 123, 7931 (2001).
52. Wagner P. J., Chen C.-P.: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 239 (1976).
53. Bergmark W. R., Barnes C., Clark J., Papanian S., Marynowski S.: *J. Org. Chem.* 50, 5612 (1985).
54. Stowell M. H. B., Rock R. S., Rees D. C.: *Tetrahedron Lett.* 37, 307 (1996).
55. Cameron J. F., Willson C. G., Fréchet J. M.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1997, 2429.
56. Lee H. B., Balasubramanian S.: *J. Org. Chem.* 64, 3454 (1999).
57. Ueki M., Aoki H., Katoh T.: *Tetrahedron Lett.* 34, 2783 (1993).
58. Sheehan J. C., Wilson R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5277 (1964).
59. Sheehan J. C., Wilson R. M., Oxford A. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 93, 7222 (1971).
60. Pirrung M. C., Bradley J.-C.: *J. Org. Chem.* 60, 1116 (1995).
61. Pirrung M. C., Bradley J.-C.: *J. Org. Chem.* 60, 6270 (1995).
62. Shi Y. J., Corrie J. E. T., Wan P.: *J. Org. Chem.* 62, 8278 (1997).
63. Peach J. M., Pratt A. J., Snaith J. S.: *Tetrahedron* 51, 10013 (1995).
64. Miranda M. A., v knize: *Organic Photochemistry and Photobiology* (Horspool W. M., Song P.-S., ed.), kap. 47. CRC Press, Boca Raton 1994.
65. Barton D. H. R., Chow Y. L., Cox A., Kirby G. W.: *J. Chem. Soc.* 1965, 3571.
66. Barltrop J. A., Schofield P.: *J. Chem. Soc.* 1965, 4758.
67. Barton D. H. R., Sammes P. G., Weingarten G. G.: *J. Chem. Soc. C* 1971, 721.
68. Seymour F. R.: *Carbohydr. Res.* 34, 65 (1974).
69. Hanessian S., Masse R.: *Carbohydr. Res.* 54, 142 (1977).
70. Pincock J. A., Jurgens A.: *Tetrahedron Lett.* 20, 1029 (1979).
71. Patchornik A., Kraus M. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7587 (1970).
72. Misetić A., Boyd M. K.: *Tetrahedron Lett.* 39, 1653 (1998).
73. Kaplan J. H., Forbush B., Hoffman J. F.: *Biochemistry* 17, 1929 (1978).
74. Hébert J., Gravel D.: *Can. J. Chem.* 52, 187 (1974).
75. McHale W. A., Kutateladze A. G.: *J. Org. Chem.* 63, 9924 (1998).

**M. Zabadal and P. Klán** (*Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno*): **Photoremovable Protecting Groups**

Photoremovable protecting groups (PPG) are of current interest because of their numerous practical applications, especially in organic synthesis and biological sciences. This review describes the most important families of PPGs: the 2-nitrobenzyl, 2-nitroanilino, phenacyl, phenoxy, azidoaryl, and sulfonic ester groups. It also comments on mechanisms of their photo-induced deprotection in some cases. Chemical and quantum yields of the deprotection are provided.