

PONTIFICIA ACADEMIA SCIENTIARVM

L'ATTRIBUTION
DE LA
MEDAILLE D'OR PIE XI

1981



L'Académie Pontificale des Sciences, qui a été fondée le 28 octobre 1936 par le Saint-Père Pie XI, a pour but d'honorer la science pure, où qu'elle se trouve, d'en assurer la liberté et d'en favoriser les recherches qui constituent la base indispensable du progrès des sciences appliquées.

Le 28 octobre 1961, à l'occasion du XXV^e anniversaire de la fondation de l'Académie Pontificale des Sciences, le Saint-Père Jean XXIII a institué la « Médaille d'or Pie XI », à l'honneur du Fondateur de l'Académie. La médaille doit être conférée à un jeune savant qui ait déjà atteint une renommée internationale.

Le Conseil de l'Académie a décidé à l'unanimité d'octroyer la « Médaille Pie XI » pour l'année 1981 au

DR. JEAN-MARIE LEHN

en signe de reconnaissance pour ses grands mérites de savant et de l'importante contribution de ses recherches au progrès scientifique.

La Médaille d'or a été remise au Dr. Jean-Marie Lehn par le Souverain Pontife Jean Paul II à l'occasion de l'Audience accordée à l'Académie Pontificale des Sciences le 3 octobre 1981.



JEAN - MARIE LEHN



BIOGRAPHICAL DATA

Full Name

JEAN-MARIE LEHN

Present Address

Institut Le Bel, Université Louis Pasteur,
4 Rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

Birth

Septembre 30, 1939 at Rosheim, Bas-Rhin, France

Education

Undergraduate Studies: University of Strasbourg;
Licencié ès-Sciences Physiques, Strasbourg, 1960;
Graduate work on "Conformational Studies of Tri-
terpenes" with Professor G. Ourisson, University of
Strasbourg; Doctorat ès-Sciences (PhD), Strasbourg,
1963; Post-Doctoral Research Fellow at Harvard
University, 1964; work on Vitamin B₁₂ total syn-
thesis with Professor R. B. Woodward.

Appointments

Member of the Centre National de la Recherche
Scientifique (CNRS), 1960-66.

Maître de Conférences (Assistant Professor) at the
University of Strasbourg, 1966-69.

Professeur sans chaire (Associate Professeur) at the University Louis Pasteur of Strasbourg, 1970.

Professor of Chemistry at the University Louis Pasteur of Strasbourg, 1970-1979.

Visiting Professor of Chemistry at Harvard University, 1972 (Spring), 1974 (Spring); and on a part-time basis since July 1st 1974.

Professeur au Collège de France, Paris since October 23rd 1979.

Awards

Médaille de bronze du CNRS, 1963; Prix Adrian de la Société Chimique de France, 1968; Médaille d'argent du CNRS, 1972; Prix Raymond Berr de la Société Chimique de France, 1978.

Memberships

Foreign Associate of National Academy of Sciences of the U.S.A., 1980.

Foreign Honorary Member of the American Academy of Arts and Sciences, 1980.

Scientific Work

178 Publications.

ANALYSE DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

Années de thèse et de stage post-doctoral (1960-1964)

A mon entrée dans son laboratoire à l'Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg en Octobre 1960, l'une des activités de recherche du Professeur Guy Ourisson portait sur la *structure et la conformation de substances naturelles terpéniques*.

Mon travail de thèse concerna d'abord l'analyse de la *conformation des molécules triterpéniques* par une combinaison de synthèses et de mesures physiques. L'installation de notre premier spectromètre de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) m'amena à étudier la *RMN de produits naturels*, conduisant notamment à l'établissement de règles d'additivité des effets dus à divers éléments structuraux. Il en résulta une nouvelle méthode de détermination des structures de produits naturels qui, en conjonction avec d'autres données, permit l'élucidation de la structure de plusieurs substances naturelles en collaboration avec plusieurs laboratoires étrangers. L'ensemble de ces travaux forma le sujet de ma thèse de Doctorat d'Etat (Juin 1963).

Parallèlement, mes activités en RMN prirent une orientation plus physico-chimique, vers l'étude des *couplages spin-spin nucléaires* (couplages proton-azote-14; couplages à longue distance, notamment).

Mon *stage post-doctoral* (Octobre 1963 à Septembre 1964) a été effectué dans le laboratoire du Professeur R. B. Woodward où j'ai participé à la synthèse totale de

la Vitamine B₁₂. Ma contribution à ce travail monumental, qui fut mené à bien par les efforts conjugués des groupes de Woodward à Harvard et d'Eschenmoser à l'ETH de Zürich, fut la synthèse des éléments nécessaires à l'édification d'un des cycles de la molécule complète. Parallèlement, j'ai pu approfondir mes connaissances en RMN et en chimie quantique par des contacts fréquents avec John Baldeschwieler et Roald Hoffmann, respectivement.

A mon retour de Harvard et jusqu'à ma nomination comme Maître de Conférences en Octobre 1966, les travaux effectués portèrent sur quelques déterminations de structure, sur les couplages spin-spin nucléaires, et sur les premières études de processus cinétiques par RMN, qui ensuite formèrent un axe de recherche dans mon laboratoire pendant plusieurs années.

Evolution des domaines de recherche

*Les recherches effectuées dans mon laboratoire depuis sa création en 1966 comprennent deux périodes se recouvrant dans le temps, le tournant se situant vers 1970: 1) Travaux de chimie organique physique, principalement en RMN, cinétique conformationnelle et chimie théorique; 2) Systèmes macropolycycliques et développement de la chimie des récepteurs, des catalyseurs et des transporteurs moléculaires. Au cours de cette évolution, l'accent est passé d'études physico-chimiques de propriétés moléculaires au développement d'un domaine nouveau caractérisé par une nouvelle classe de molécules. Dans la première phase, la synthèse chimique était en quelque sorte une méthode ancillaire servant à préparer des substrats particulièrement bien adaptés à l'analyse d'un phénomène physique donné; dans la deuxième, elle est devenue un des aspects majeurs des travaux. L'intérêt s'est donc déplacé des phénomènes *physiques*, dont les molécules sont le siège, vers la molécule elle-même, sa synthèse et ses propriétés *chimiques*. 3) Fina-*

lement, depuis 1976, un troisième thème général s'est développé avec nos recherches sur la photochimie et sur les problèmes de conversion et de stockage de l'énergie solaire, issus, du moins dans l'approche initiale, de nos études sur les complexes métalliques et sur les phénomènes de transport membranaire.

Chimie organique physique

Les premiers thèmes de recherche se situaient dans le domaine de la chimie organique physique, portant notamment sur l'étude des processus cinétiques et conformationnels par RMN, sur l'application de la relaxation nucléaire à l'analyse des mouvements moléculaires et de la dynamique des liquides et sur l'étude théorique de propriétés moléculaires.

La mise en évidence de hautes barrières énergétiques à la rotation autour de certaines liaisons N-N, conduisit à utiliser ces fragments pour ralentir la vitesse de divers processus conformationnels, c.à.d. à effectuer une *fixation conformationnelle*. L'analyse des effets structuraux sur les barrières d'*inversion de l'azote* démontra par exemple que les substituants électronégatifs élèvent les barrières et que les hydrazines sont le siège d'une inversion synchronisée des deux sites azotés. D'autres études portèrent notamment sur l'inversion en phase gazeuse et sur les propriétés conformationnelles d'hétérocycles azotés et de sulfénamides.

La relaxation quadrupolaire nucléaire fut appliquée à l'étude des *mouvements moléculaires*. Il fut ainsi possible d'établir des « cartes dynamiques » et d'analyser le « couplage dynamique » des mouvements d'ensemble et des mouvements internes des molécules. Une méthode d'étude des phénomènes cinétiques ultra-rapides par relaxation nucléaire fut appliquée à la formation et à la dissociation des complexes moléculaires. La *dynamique moléculaire* de telles associations, indique que le couplage des mouvements des partenaires est une caracté-

ristique fondamentale des complexes moléculaires au même titre que leur stabilité et leur sélectivité.

Afin de comprendre de façon plus fondamentale les effets structuraux sur les barrières d'inversion de l'azote, une nouvelle direction de recherche fut développée, l'analyse *conformationnelle théorique* à l'aide de méthodes de calcul de chimie quantique. L'analyse théorique de multiples effets structuraux (tensions de cycle, électronégativité; conjugaison), combinée aux travaux expérimentaux menés parallèlement, permet une description complète (théorie + expérience) de l'origine des barrières d'inversion de l'azote. Diverses extensions de ces travaux théoriques ont porté sur le calcul d'autres barrières d'énergie, dans les systèmes à azote plan, les carbanions, la phosphine, les molécules à liaison $(d-p)_\pi$, les inversions de cycle, etc.

Ces travaux se sont prolongés plus récemment vers l'étude théorique des propriétés électroniques et de la *réactivité chimique* de molécules organiques. L'analyse du chemin réactionnel d'addition au groupe carbonyle s'est prolongée par une étude des effets électroniques spécifiques résultant de la forme et de l'arrangement spatial des liaisons dans une molécule. Ces effets, dits *stéréoélectroniques*, influencent la réactivité chimique, notamment celle des réactions du groupe carbonyle qui jouent un rôle très important à la fois en biologie et en chimie. Ils peuvent contribuer de façon notable à la vitesse et à la sélectivité de certaines réactions effectuées par les enzymes.

Chimie supramoléculaire

En 1967, une nouvelle direction de recherche fut engagée qui, portant initialement sur la complexation sélective de cations métalliques, s'est développée au point de devenir le domaine d'activité majeur du laboratoire. L'idée générale qui sous-tend nos recherches actuelles et que tout comme il existe un champ de la

chimie moléculaire fondée sur la liaison covalente, il existe un domaine qu'on peut nommer *chimie supra-moléculaire*, la chimie des associations de deux ou plusieurs espèces chimiques, les « complexes », et de la *liaison intermoléculaire*. Elle couvre la *chimie des récepteurs* et les phénomènes de *reconnaissance moléculaire*, la *catalyse moléculaire*, les processus de *transport membranaire* et l'élaboration de *transporteurs moléculaires*.

Une nouvelle classe de molécules a été synthétisée, systèmes macropolycycliques que nous avons appelés *mésomolécules*, désignant ainsi l'ensemble des molécules comprises entre les petites molécules de la chimie organique usuelle et les macromolécules biologiques. Ce sont des molécules *creuses*, qui contiennent des cavités intramoléculaires tridimensionnelles dans lesquelles des substrats de forme et de taille adéquates peuvent être liés, formant ainsi des complexes d'inclusion, auxquels nous avons donné pour cette raison le nom de *cryptates*.

Les premiers composés obtenus, molécules macrobicycliques portant des sites de liaison oxygène et azote, forment les complexes les plus stables connus à ce jour avec les cations alcalins, complétant ainsi l'édification d'une chimie de coordination de ces cations, avec les complexants naturels, antibiotiques macrocycliques, et les composés polyéthers macrocycliques de Pedersen. Les complexes formés sont des cryptates dont la sélectivité peut être contrôlée par des modifications structurales, démontrant l'importance de la complémentarité récepteur-substrat. Ainsi un accroissement progressif de la taille de la cavité intramoléculaire permet la complexation sélective des cations de taille croissante, lithium, sodium, potassium. Les propriétés très particulières ont servi à définir un *effet cryptate*, se caractérisant par des complexes très stables, très sélectifs et échangeant leur cation très lentement.

L'introduction d'autres sites de liaison (azote, soufre) permet de complexer d'autres ions comme les métaux de transition. Il a par exemple été possible de complexer

très fortement les ions toxiques et polluants comme le plomb ou le cadmium et de décontaminer des animaux empoisonnés par ces éléments ou par du strontium radioactif.

Par ailleurs, comme les cryptates sont des cations organiques très gros, ils permettent de dissoudre des sels dans des milieux dans lesquels ils sont ordinairement insolubles. De ce fait, il devient possible d'effectuer une *activation anionique*, l'anion accompagnant le cation devenant très réactif dans ces milieux, et capable de donner lieu à des réactions, qui autrement serait impossible ou trop lente. Ces propriétés ont des applications industrielles potentielles, notamment dans la chimie des polymères.

Lorsque le complexant macropolycyclique contient plusieurs sites de liaison, il peut former des complexes avec plusieurs substrats. Ainsi, plusieurs types de *cryptates dinucléaires* ont été obtenus par inclusion de deux cations de transition, qui peuvent être intéressants à la fois comme modèles de complexes biologiques et comme nouveau type de catalyseurs métalliques.

La synthèse de molécules sphériques de type macrotricyclique, a permis la complexation de cations, de la molécule d'eau et d'anions halogénures (chlorure notamment).

L'obtention de ces *cryptates d'anions*, de stabilité et de sélectivité très élevées, conduisit à la définition et au développement d'un nouveau champ de recherche: la *chimie de coordination des anions*, qui était pratiquement inexistante. Divers systèmes ont été synthétisés, qui couvrent une grande variété de propriétés complexantes envers des anions très divers, autant organiques que minéraux.

La synthèse de *récepteurs macrocycliques* a permis la complexation sélective de composés ammoniums, notamment de nombreuses molécules d'intérêt biologique, en parallèle avec les travaux de Cram. Les complexes les plus stables et les plus sélectifs ont ainsi été obtenus.

L'un des développements les plus intéressants est

l'introduction de groupes réactifs. On obtient ainsi des *catalyseurs moléculaires*, qui complexent un substrat et effectuent une réaction sur lui. Ces catalyseurs fournissent des voies d'accès à l'étude des étapes élémentaires de la catalyse, à de nouveaux réactifs et procédés chimiques efficaces et sélectifs, à des modèles d'enzymes ou « enzymes artificiels » permettant de disséquer leur mécanisme d'action.

La combinaison de plusieurs sites de complexation a permis la mise au point de *co-récepteurs*, dans lesquels les divers sites coopèrent pour la complexation d'un ou plusieurs substrats. Ils appartiennent à une classe générale d'espèces moléculaires, les *co-systèmes*, qui peuvent en principe aussi former des *co-catalyseurs*, dans lesquels des substrats sont liés simultanément et mis en réaction. Des molécules entières ont ainsi pu être enfermées dans la cavité d'un co-récepteur.

Finalement, un dernier aspect de nos recherches dans ce domaine concerne les *processus de transport* à travers des membranes. Les récepteurs solubles en milieu membranaire, peuvent y extraire des substrats et les transporter sélectivement de l'autre côté de la barrière. Différents processus de transport ont été mis au point, démontrant la possibilité de contrôler la sélectivité du phénomène, de coupler le transport d'un substrat à un potentiel de protons ou d'électrons, ou encore de coupler un transport d'électrons à la lumière (un transport photo-induit). De telles études permettent d'analyser les facteurs régissant les processus de transport, de mettre au point des procédés de séparation et de purification, de constituer des modèles de transport biologique.

Photochimie et conversion de l'énergie lumineuse

Partant des études sur les cryptates dinucléaires, catalyseurs potentiels pour le transfert d'électrons, et sur les transports d'électrons, nous nous sommes intéressés à la réalisation de réactions photochimiques,

qui, si elles pouvaient être effectuées de façon poly-électronique, représenteraient des moyens de conversion et de stockage de l'énergie lumineuse, solaire en particulier.

La *photolyse de l'eau* est sans doute la réaction la plus intéressante au premier abord, tant par les problèmes fondamentaux qu'elle pose, que parce qu'elle a lieu au cours de la photosynthèse et parce qu'elle est une source potentielle de combustible solaire sous la forme de l'hydrogène qu'elle produit. Pour ces raisons, de nombreux laboratoires se sont intéressés à cette réaction. Etant donné la multitude de problèmes qui étaient à résoudre, nous avons procédé par étapes.

En un premier temps, la production *photochimique d'hydrogène* d'un système formé d'une solution aqueuse de complexes du ruthénium et du rhodium, d'une molécule organique source d'électrons et d'un catalyseur redox, le platine colloïdal. Sous irradiation en lumière visible un fort dégagement d'hydrogène se produit par photoréduction de l'eau. La réaction est efficace et présente une stabilité élevée.

En une deuxième étape, il s'agissait de mettre au point l'oxydation photochimique de l'eau, une réaction beaucoup plus difficile à réaliser, en principe. Il s'agissait notamment de trouver un catalyseur facilitant la réaction d'oxydants avec l'eau. Ceci a été rendu possible par l'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes de ruthénium ou d'iridium. Ainsi, en présence de ces substances l'irradiation d'une solution aqueuse contenant un complexe absorbant la lumière et un accepteur d'électrons conduit à un dégagement d'oxygène par oxydation photoinduite de l'eau.

Il « restait » à essayer de réaliser une *photolyse de l'eau* complète, avec *production simultanée* d'hydrogène et d'oxygène. Les essais de simple combinaison des systèmes précédemment mis au point n'ayant pas abouti, des essais de dépôt d'un catalyseur sur un solide photosensible, un semi-conducteur, ont été entrepris. Les recherches ont conduit à une combinaison (rhodium sur

titanate de strontium), une poudre qui, en simple suspension dans l'eau et sous irradiation dans le proche ultraviolet, permet la production simultanée et continue d'hydrogène et d'oxygène avec une efficacité au moins dix à cent mille fois supérieure à celle du semi-conducteur non traité. Le catalyseur est très stable dans le temps. Un problème majeur est l'extension de l'activité dans le visible. Divers essais de sensibilisation et de dopage sont en cours. Par ailleurs, d'autres réactions, intéressantes en photochimie solaire, sont à l'étude, comme la décomposition et la réduction photochimique du gaz carbonique.

ANALYSIS OF RESEARCH ACTIVITIES

Early lines of research belonged to the area of physical organic chemistry: dynamic Nuclear Magnetic Resonance studies of conformational rate processes; nuclear spin-spin interactions; nuclear relaxation studies of molecular structure and liquid structure. Work in these fields extended over several years.

It was found that certain N-N bonds present very high barriers to internal rotation, which may be used for slowing down conformational rate processes (*conformational fixation*). The analysis of structural effects on *nitrogen inversion* barriers showed for instance that electronegative substituents strongly raise the barrier. Synchronized inversion of the two nitrogen sites occurs in hydrazines. The first NMR study of nitrogen inversion in the gas phase was performed and the conformational properties of sulfenamides and of nitrogen heterocycles were investigated.

Quadrupolar relaxation was used for studying molecular field gradients and *molecular motions*. « Dynamic maps » of molecules may be established and « dynamic coupling » of overall and internal molecular motions has been analyzed. It was demonstrated that nuclear relaxation provides a method for studying ultra fast kinetic processes, like π - π complex formation and dissociation. *Molecular dynamic* studies of cyclodextrin complexes, showed that molecular complexes are characterized by their internal dynamics (motional coupling of the partners).

The need to understand in a more fundamental way

the structural effects on nitrogen inversion barriers led to a new line of research, *theoretical conformational analysis*, using non-empirical *ab initio* SCF-LCAO-MO quantum chemical calculations. The various structural effects (ring strain, electronegativity, (p-p) $_{\pi}$ and (d-p) $_{\pi}$ conjugation) were investigated. Combined with the experimental studies which were performed simultaneously, a complete (theory + experiment) description of the "origin" of the inversion barrier was achieved. Extensions involved studies of planar inversion, carbanion inversion (d-p) $_{\pi}$ bonding, pyramidal inversion of phosphine, ring inversion of cyclo-octatetraene, etc.

The more recent developments are towards *organic reactivity*. The investigation of nucleophilic addition to a carbonyl group led to a broad study of stereoelectronic effects in molecules, i.e. specific, conformation dependent electronic interactions which influence or determine chemical reactivity. In agreement with experimental results obtained by other workers, the role of such effects in the reactivity of tetrahedral intermediates in carbonyl reactions (reactive orientations, selectivity of cleavage under acid or base catalysis, etc.) was established, leading to the suggestion that enzymes might be experts at handling such conformational tuning to achieve the high efficiency and selectivity of their reactions.

Extensions to carbanions showed that stereoelectronic interactions strongly influence the stereochemistry at heteroatom stabilized carbanionic centres.

In 1967, a new line of experimental research was initiated. Initially directed towards the selective complexation and transport of alkali and alkaline-earth cations, it developed into what is presently the main field of investigation: the *design of receptors, carriers and catalysts* for processes involving cations, anions and molecules. The general idea is that, as there is an organic chemistry of the covalent bond, there is a field of intermolecular chemistry, which, based on the designed manipulation of intermolecular binding forces and transformations, expands over *molecular recognition pro-*

cesses, receptor chemistry, carrier design, molecular catalysis.

Macropolycyclic molecules, termed mesomolecules, have been synthesized which contain three dimensional intramolecular cavities and form inclusion complexes, *cryptates*, with various substrates of suitable geometric and binding properties.

Macrobicyclic diaza-polyethers form the most stable alkali cation complexes known, confirming the important role of the bicyclic topology (the cryptate effect). High and unusual selectivities have been obtained by various structural modifications. Increasing stepwise the radius of the cavity allows the preferred complexation of Li^+ , Na^+ and K^+ cations. Replacing oxygen by nitrogen or sulfur binding sites favors the formation of transition metal cryptates. Unique selectivities have been found, for instance for the complexation of toxic heavy metal cations. The kinetics of cation exchange are the slowest known and proton cryptates have been obtained which display by far the slowest proton exchange rates.

Since cryptates are very bulky cations they strongly increase the reactivity of the associated counter-anions in apolar medium, a property which has been exploited in several laboratories.

Cylindrical macrotricyclic ligands have been synthesized. They form binuclear cryptates by inclusion of two metal cations. They display intramolecular cation exchange between binding sites in the cavity as well as intermolecular exchange. Ligands which form *binuclear cryptates* with transition metal cations have been obtained and their potentialities as bioinorganic models and as new types of catalysts are being explored.

Macrotricyclic and macrotetracyclic ligands also give *molecular association* which has been detected using fluorescent probes. Their stability is of hydrophobic nature.

A general synthetic scheme for the synthesis of *spherical macrotricyclic ligand* has been developed. These ligands also form cation cryptates. They present

the optimal receptor topology for the tetrahedral ammonium cation which is very strongly complexed. When diprotonated such ligands are receptors for the non-linear triatomic molecule H_2O , which indeed appears to be strongly bound. The fully protonated forms yield *anion cryptates* of remarkable stability and selectivity with the spherical amide anions.

The successful design of anion cryptates of other anions with polyammonium salts (like selective complexation of linear anions), led to the definition and investigation of a general field: *anion coordination chemistry*. Several classes of organic ligands for anions have been developed including acyclic anion complexones, macrocyclic guanidinium and ammonium cations. Stable and selective complexes of inorganic, organic and biologically important anions were obtained. Electrochemical studies have indicated that anion complexation also allows monitoring the redox properties of redox active anions.

Macrocyclic receptor molecules have been synthesized which selectively complex organic and biological ammonium cations. Some of these ligands form the most stable complexes known to date. Applications in separation science, membrane transport and chiroselectivity have been developed.

Fitting the receptor molecules with reactive groups led to *molecular catalysts*, which bind a substrate molecule and perform a reaction on the bound species, resulting in abiotic enzyme models. At present, systems effecting two enzyme type reactions have been developed: hydrogen transfer and thiolysis of bound dipeptide esters. The latter process displayed *inter alia* large acceleration factors and high chiroselectivity for enantiomeric substrates, i.e. properties modeling enzyme function.

More recently, receptor molecules possessing two binding subunits have been synthesized, in which the binding sites may cooperate for substrate complexation. These agents thus act as *co-receptors*. They belong to a

general class of molecular species, *co-systems*, where two or more receptor sites participate in substrate fixation. Developments towards the design of *co-catalysts*, where substrates are brought into reaction, may be envisaged.

The organic chemistry of *transport processes* has been developed. The ability of cryptands to solubilize cations in organic medium, allowed to induce cation transport through bulk liquid membranes, and means of controlling transport selectivities have been found. The selective transport of aminoacids has been achieved in pumped transport processes and the possibility to regulate forward transport by the nature of the antiport species has been demonstrated. Using photosensitized generation of a reducing species allowed to perform light-driven electrons transfer across artificial membranes mediated by quinone type carriers.

Redox driven transport systems have been realized; in these processes a redox reaction across a membrane drives electron/anion antiport or electron/cation symport against the chemical potential of the substrate transported.

Finally, in the area of *solar energy conversion and photochemistry*, investigations directed towards the *photolysis of water* have been conducted. In a first step, a photochemical system for *hydrogen generation* by water reduction under visible light irradiation has been realized. It involves neutral aqueous solutions of ruthenium and rhodium complexes and of an organic donor molecule, and shows high catalytic turnover numbers. In a second step, the appreciably more difficult process of photochemical *water oxidation* has been achieved thanks to the discovery of suitable redox catalysts for mediating the polyelectronic process involved. Finally, a complete system for *water photolysis* has been developed, which allows the continuous and simultaneous generation of hydrogen and oxygen by irradiation of a simple aqueous suspension of an inorganic catalytic powder (a metal dispersed on a semiconductor support).

LIST OF MAIN PUBLICATIONS

- J.E. ANDERSON et J.M. LEHN: *Nuclear magnetic resonance studies of rate processes and conformations V. Synchronous inversion at two nitrogens.* « J. Amer. Chem. Soc. », 89, 81 (1967).
- B. DIETRICH, J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE: *Diaza-polyoxa-macrocycles et macrobicycles.* « Tetrahedron Letters », 2885 (1969).
- B. DIETRICH, J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE: *Les Cryptates.* « Tetrahedron Letters », 2888 (1969).
- J.M. LEHN: *Theoretical conformational analysis: ab initio SCF-LCAO-MO studies of conformations and conformational energy barriers. Scope and limitations.* In: « IUPAC Symposium on Conformational Analysis », Bruxelles, 1969, Academic Press, p. 129.
- J.M. LEHN: *Nitrogen inversion: experiment and theory.* In: « Fortschritte der chemischen Forschung », 15, 311, 1970, Springer Verlag.
- CH. BREVARD, J.P. KINTZINGER et J.M. LEHN: *Molecular dynamics - VI. Deuterium quadrupolar microdynamical labelling.* « Tetrahedron », 28, 2429 (1972).
- CH. BREVARD, J.P. KINTZINGER et J.M. LEHN: *Molecular dynamics - VII. Component analysis of local molecular motions.* « Tetrahedron », 28, 2447 (1972).

- B. DIETRICH, J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE et J. BLANZAT: Cryptates X. *Synthèses et propriétés physiques de systèmes diaza-polyoxa-macrobicycliques*. « Tetrahedron », 29, 1629 (1973).
- B. DIETRICH, J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE: Cryptates XI. *Complexes macrobicycliques: formation, structure, propriétés*. « Tetrahedron », 29, 1647 (1973).
- J.M. LEHN, J. SIMON et J. WAGNER: *Mesomoleküle. Polyoxa-polyazamakropolycyclische Systeme*. « Angew. Chem. », 85, 621 (1973); « Intern. Ed. in engl. », 12, 578 (1973).
- J.M. LEHN, J. SIMON et J. WAGNER: *Molekül und Kation Komplexe mit makrotricyclischen und makrotetracyclischen Liganden*. « Angew. Chem. », 85, 622 (1973); « Intern. Ed. in engl. », 12, 579 (1973).
- J.M. LEHN: *Design of organic complexing agents. Strategies towards properties*. « Structure and Bonding », 16, 1 (1973).
- J.P. BEHR et J.M. LEHN: *Transport of amino-acids organic liquid membranes*. « J. of Amer. Chem. Soc. », 95, 6108 (1973).
- J.M. LEHN et J.P. KINTZINGER: *Nitrogen-14 nuclear quadrupole effects*. In: « Nitrogen NMR Spectroscopy », Plenum Press, Ch. 3 (1973).
- H.B. BÜRGI, J.D. DUNITZ, J.M. LEHN et G. WIPFF: *Stereochemistry of reaction paths at carbonyl centres*. « Tetrahedron », 30, 1563 (1974).
- E. GRAF et J.M. LEHN: *Synthesis and cryptate complexes of a spheroidal macrotricyclic ligand with octahedrotetrahedral coordination*. « J. of Amer. Chem. Soc. », 97, 5022 (1975).
- J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE: [2]-Cryptates: *Stability and selectivity of alkali and alkaline-earth macrobicyclic complexes*. « J. of Amer. Chem. Soc. », 97, 6700 (1975).

- J.P. BEHR et J.M. LEHN: *Molecular dynamics of α -cyclodextrin inclusion complexes.* « J. of Amer. Chem. Soc. », 98, 1743 (1976).
- E. GRAF et J.M. LEHN: *Anion cryptates: highly stable and selective macrotricyclic anion inclusion complexes.* « J. of Amer. Chem. Soc. », 98, 6403 (1976).
- J.M. LEHN et G. WIPFF: *Stereoelectronic properties, stereospecificity, and stabilization of α -oxa and α -thia carbanions.* « J. of Amer. Chem. Soc. », 98, 7498 (1976).
- J.J. GRIMALDI, S. BOILEAU et J.M. LEHN: *Light-driven, carrier-mediated electron transfer across artificial membranes.* « Nature », 265, 229 (1977).
- J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE: *Chemical storage of light energy. Catalytic generation of hydrogen by visible light or sunlight irradiation of neutral aqueous solutions.* « Nouv. J. Chim. », 1, 449 (1977).
- J.M. LEHN: *Cryptates: The chemistry of macropolycyclic inclusion complexes.* « Accounts of Chem. Res. », 11, 49 (1978).
- J.M. LEHN: *Cryptates: Inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules.* « Pure & Appl. Chem. », 50, 871 (1978).
- J.J. GRIMALDI, J.M. LEHN: *Multicarrier transport: coupled transport of electrons and metal cations mediated by an electron carrier and a selective cation carrier.* « J. of Amer. Chem. Soc. », 101, 1333 (1979).
- J.M. LEHN: *Macrocyclic receptor molecules: aspects of chemical reactivity. Investigations into molecular catalysis and transport processes.* « Pure & Appl. Chem. », 51, 979 (1979).
- M. KIRCH, J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE: *Hydrogen generation by visible light irradiation of aqueous solutions of metal complexes. An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy.* « Helv. Chim. Acta », 62, 1345 (1979).

- J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE et R. ZIESSEL: *Thermal and photoinduced oxidation of water. Continuous generation of oxygen by visible light irradiation of aqueous solutions of metal complexes.* « *Nouv. J. Chim.* », 3, 423 (1979).
- F. KOTZYBA-HIBERT, J.M. LEHN et P. VIERLING: *Multisite molecular receptors and co-systems ammonium cryptates of macrotricyclic structures.* « *Tetrahedron Letters* », 21, 941 (1980).
- J.M. LEHN et G. WIPFF: *Stereoelectronic control in acid and base catalysis of amide hydrolysis. A theoretical study.* « *J. of Amer. Chem. Soc.* », 102, 1347 (1980).
- J.M. LEHN: *Cryptate inclusion complexes. Effects on solute-solute and solute-solvent interactions and on ionic reactivity.* « *Pure & Appl. Chem.* », 52, 2303 (1980).
- J.M. LEHN: *Dinuclear cryptates: dimetallic macropolycyclic inclusion complexes. Concepts - Design - Prospects.* « *Pure & Appl. Chem.* », 52, 2441 (1980).
- J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE et R. ZIESSEL: *Photochemical water splitting. Continuous generation of hydrogen and oxygen by irradiation of aqueous suspensions of metal loaded strontium titanate.* « *Nouv. J. Chim.* », 4, 623 (1980).