

AFSCET

Res-Systemica

Revue Française de Systémique

Fondée par Evelyne Andreewsky

Volume 26, printemps 2024

Les systémiques de l'eau

Res-Systemica, volume 26, article 06

La liaison hydrogène

François Dubois

9 pages

contribution reçue le 16 octobre 2024



Creative Commons

La liaison hydrogène*

François Dubois

Association française de science des systèmes (AFSCET)

Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris)

16 octobre 2024

Résumé

Nous rappelons la définition de la liaison hydrogène et son rôle dans le comportement collectif des molécules d'eau. Son influence pour la structure de l'ADN est fondamentale, même si les modèles classiques sont parfois aujourd'hui remis en cause. Enfin, les comportements collectifs de l'eau à grande échelle sont un sujet actif de recherche, ainsi qu'en témoignent de nombreux travaux sur les clusters d'eau et la mémoire de l'eau.

Abstract

We review the definition of hydrogen bonding and its role in the collective behavior of water molecules. Its influence on the structure of DNA is fundamental, even if classical models are sometimes called into question today. Last but not least, the collective behavior of water on a large scale is an active subject of research, as demonstrated by the numerous works on water clusters and water memory.

-1- L'eau

L'eau est un corps composé. Cette découverte est due à Antoine Lavoisier qui réalise la première décomposition de l'eau en 1783. Il fait passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge et deux gaz différents sont séparés : l'oxygène, déjà mis en évidence lors de la décomposition de l'air, et un second, encore inconnu. Il écrit : « ainsi l'eau, indépendamment de l'oxygène qui est un de ses principes, et qui lui est commun avec beaucoup d'autres substances, en contient un autre qui lui est propre, qui est son radical constitutif, et auquel nous sommes forcés de trouver un nom. Aucun ne nous a paru plus convenable que celui d'hydrogène, c'est-à-dire principe générateur de l'eau ». L'eau est un corps chimique composé de plusieurs « éléments », oxygène et hydrogène.

* Ce texte est issu d'une communication aux Journées de printemps de l'AFSCET au Moulin d'Andé le 12 mai 2024.

La physico-chimie de l'eau est très riche. L'eau est une molécule chimique constituée d'atomes d'oxygène et d'hydrogène joints par leurs interactions qui constituent la liaison chimique ; deux atomes d'hydrogène pour un atome d'oxygène, avec la célèbre formule « H_2O ». L'eau est un composé très stable, mais aussi très réactif. C'est surtout une molécule polarisée. La Figure 1 illustre le fait que les atomes d'hydrogène portent chacun une charge partielle positive $+\delta$ et l'atome d'oxygène une charge partielle négative -2δ .

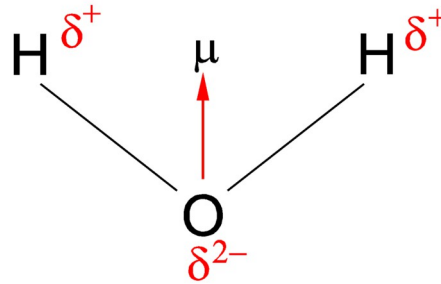


Figure 1. L'eau, une molécule polarisée [source wikimedia].

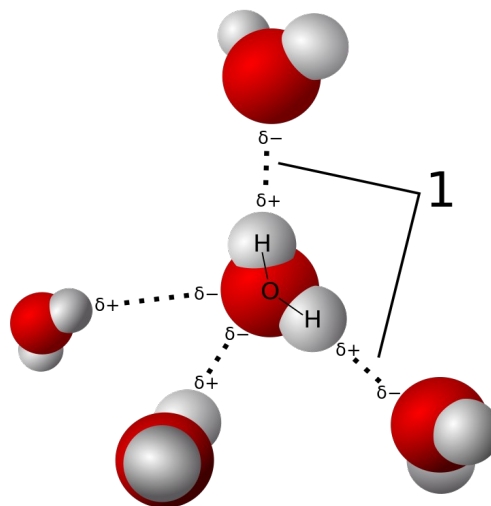


Figure 2. Liaison hydrogène entre une molécule d'eau et quatre molécules voisines [source wikipedia].

La molécule d'eau est donc un dipôle électrostatique. En conséquence, les molécules d'eau s'attirent les unes les autres puisque la charge partielle positive de l'une attire le côté négatif d'une autre. La liaison hydrogène constitue ce lien électrique au sein des molécules d'eau.

La liaison hydrogène apparaît dans la littérature scientifique avec Wendell Latimer et Worth Rodebush en 1920. Le terme de « liaison hydrogène », « H-bond » en anglais, a été utilisé pour la première fois par Linus Pauling au début des années 1930 et nous renvoyons à son célèbre ouvrage publié en 1939. Enfin, John Bernal et Ralph Fowler développent en 1933 un modèle physique pour la structure de l'eau et de la glace.

La liaison hydrogène est une force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote et le fluor. L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre une liaison covalente qui lie très fortement les atomes et l'interaction de van der Waals entre les molécules.

La liaison hydrogène induit une structure tétraédrique pour la molécule d'eau, ainsi qu'illustré à la Figure 2. Deux des molécules voisines présentent un atome d'oxygène en face de chaque atome d'hydrogène et deux autres molécules voisines associent un atome d'hydrogène en regard de l'atome d'oxygène.

-2- Liaison hydrogène, quand tu nous tiens !

Les conséquences de la liaison hydrogène sont nombreuses. D'abord, l'eau est un excellent solvant à l'état liquide. Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré de molécules d'eau. La relative petite taille des molécules d'eau fait que plusieurs d'entre elles entourent la molécule de soluté. Les dipôles négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les dipôles positifs. L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques et dissocie facilement les ions. Nous pensons par exemple à l'eau salée avec le composé NaCl qui devient un mélange de Na^+ et de Cl^- en milieu aqueux.



Figure 3. Les effets de tension superficielle de l'eau sont parfois spectaculaires. Cette pièce de monnaie flotte alors que l'aluminium est plus lourd que l'eau [source wikipedia].

Tension superficielle

Les effets étonnants de la tension superficielle à l'interface entre deux milieux sont particulièrement développés entre l'eau et les régions qui l'entourent grâce à la liaison hydrogène. Ainsi, la surface de l'eau se comporte comme un film mince tendu ; la surface est élastique et capable de s'étirer verticalement et horizontalement sans se casser. Elle permet par exemple à un pengö hongrois en aluminium de ne pas couler au fond d'un verre d'eau, ainsi qu'illustré Figure 3.

Les effets de capillarité sont une manifestation des effets de tension superficielle, dans le cas de deux liquides non miscibles. Elle permet par exemple le transport vertical de l'eau chez les végétaux avec la montée de sève dans les arbres. Mais elle permet aussi hélas la remontée capillaire d'humidité dans les murs de maisons à partir du sol.

Glace volumineuse

Une autre illustration de la liaison hydrogène est celle de l'eau solide, la glace. En général, un corps solide est plus dense que le liquide correspondant. Mais pour l'eau, c'est le contraire ! Elle se dilate en se solidifiant. En effet, la molécule d'eau va déployer ses liaisons hydrogène. Vu le nombre plus important de liaisons hydrogène actives à l'état solide, les alignements sont renforcés et l'état liquide de l'eau est finalement plus compact que l'état solide. Dans la glace, l'eau a la même structure tétraédrique, structure rendue possible par ces liaisons, voir la Figure 2. Elle occupe plus de volume que l'eau liquide, en quantités égales. On sait par exemple qu'un glaçon flotte sur l'eau. Ce phénomène explique aussi pourquoi la glace fond plus vite que l'eau ne devient solide.

Structure de l'acide désoxyribonucléique (ADN)

L'idée d'un lien entre la structure des protéines et la liaison hydrogène avait été proposée dès 1943 par Maurice Huggins. Un article révolutionnaire a ensuite été publié en 1951 par Linus Pauling, Robert Carey et Herman Branson : « nous avons abordé le problème de la structure des protéines de plusieurs façons. L'un de ces moyens est la détermination complète et précise de la structure cristalline des acides aminés, des peptides et d'autres substances simples liées aux protéines, afin d'obtenir des informations sur les distances interatomiques, les angles de liaison et d'autres paramètres de configuration qui permettraient de prédire de manière fiable des configurations raisonnables de la chaîne polypeptidique ». Pauling et ses collègues mettent en évidence les structures classiques de l'« hélice alpha » et du « feuillet bêta ».

Les structures secondaires des protéines, comme l'hélice alpha et le feuillet bêta, sont formées grâce à un agencement spécifique de ponts hydrogène. Ces structures secondaires sont reliées les unes aux autres par des boucles de forme non définie pour former une structure tertiaire. En résumé, selon la théorie classique, les hélices de l'ADN sont maintenues par des liaisons hydrogène. On peut donc supposer que les liaisons hydrogène dans l'eau et dans les protéines auraient joué des rôles cruciaux dans l'apparition et le développement de la vie sur Terre.

-3- La liaison hydrogène, sujet actif de recherche

Tout d'abord, la compréhension même de ce qu'est la liaison hydrogène est encore une question en discussion. Dans leur article de 1999 au titre en clin d'œil [« The name is bond - H bond »], William Martin et Zygmunt Derewenda nous rappellent que « la liaison hydrogène joue un rôle essentiel dans divers phénomènes biologiques. Bien qu'elle ait été découverte il y a 90 ans, la nature chimique précise de cette interaction unique est restée controversée ». Si on sait aujourd'hui que la liaison hydrogène est à 90 pour cent de nature électrostatique, leur expérience de diffusion Compton soutient aussi une image partiellement covalente de la liaison hydrogène.

L'eau, un laser à dipôle libre

Avec une référence explicite au « laser à électron libre », Emilio Del Giudice, Giuliano Preparata et Giuseppe Vitiello montrent dans un article théorique en 1988 que l'interaction habituellement négligée entre le dipôle électrique de la molécule d'eau et le champ électromagnétique quantifié peut être traitée dans le contexte d'une formulation de la théorie quantique des champs pour les comportements collectifs. Les trois auteurs constatent l'émergence de modes collectifs et l'apparition d'une polarisation électrique permanente autour de n'importe quelle impureté électriquement polarisée.

L'eau est-elle intriquée dans le cerveau ?

L'intrication est une des facettes les plus révolutionnaires du monde quantique. Née du débat entre Einstein et Bohr dans les années 1930 sur le caractère complet de la mécanique quantique, l'intrication est le résultat de deux systèmes quantiques qui ont interagi puis se sont séparés. Forment-ils encore un unique système comme le prévoit la théorie quantique ou forment-ils deux systèmes distincts ainsi que le propose l'apparence géométrique ? Cette question a été mise en équations avec les inégalités de John Bell (1964) puis tranchée avec les expériences d'Alain Aspect et ses collaborateurs en 1982. Même éloignés d'un de l'autre, les deux composantes d'une structure intriquée forment un seul et unique système quantique. La mécanique quantique est holistique et se moque de la géométrie.

Luigi Ricciardi et Hiroomi Umezawa ont émis l'hypothèse en 1967 que l'eau contenue dans notre cerveau forme un système quantique intriqué. Ils ont proposé une théorie quantique du cerveau qui postule une formation de charges spatialement distribuées présentant des ruptures spontanées à des micro-niveaux comme base de traitement à des macro-niveaux. Dans ce modèle, l'information réside dans le champ virtuel associé à la dynamique de la matière cellulaire. Cette approche a été reprise par de nombreux autres chercheurs et a ensuite été étendue par Giuseppe Vitiello en un modèle quantique dissipatif du cerveau (2001).

Calcul de la molécule d'eau *ab initio*

Le calcul scientifique permet la mise en place de simulations pour des systèmes de plus en plus compliqués. Dans leur article de 2016, Wei Chen, Francesco Ambrosio, Giacomo Miceli et Alfredo Pasquarello proposent de déterminer les propriétés électroniques de l'eau liquide à partir des principes fondamentaux de la physique à l'aide de modèles discrets et de simulations numériques

sur ordinateur. Ce travail a été étendu en 2018 par Bingqing Cheng, Edgar Engel, Jörg Behler et Michele Ceriotti pour déterminer les propriétés thermodynamiques de l'eau liquide et de l'eau solide. Bien entendu, la liaison hydrogène est prise en compte de manière essentielle dans ces simulations *in silico*.

Enfin, la théorie classique de Pauling sur la structure de l'ADN est remise en cause par les développements modernes. Ainsi, Bobo Feng, Robert Sosab, Anna Martensson ont effectué en 2019 une observation du comportement d'une double hélice d'ADN dans un environnement très hydrophobe, c'est à dire qui n'aime pas du tout l'eau. Leurs conclusions remettent en question l'idée admise que les brins d'ADN sont liés par des liaisons hydrogène. Pour ces auteurs, il faut prendre en compte le rôle fondamental de l'eau dans le maintien de la structure.

Notre représentation des dynamiques au sein d'un milieu aqueux reste donc parcellaire.

-4- L'eau a-t-elle une mémoire ?

En 1988, Jacques Benveniste et ses collaborateurs publient un article très technique sur les hautes dilutions. « Lorsque les basophiles polymorphonucléaires humains, un type de globules blancs dont la surface contient des anticorps de type immunoglobuline E (IgE), sont exposés à des anticorps anti-IgE, ils libèrent de l'histamine de leurs granules intracellulaires et modifient leurs propriétés de coloration. [...] Ce phénomène peut être mis en évidence à des dilutions d'anti-IgE allant de 10^{20} à 10^{120} . Dans cet intervalle, on observe des pics successifs de dégranulation de 40 à 60 pour cent des basophiles, malgré l'absence calculée de toute molécule d'anti-IgE aux dilutions les plus élevées. Comme les dilutions doivent être accompagnées d'une agitation vigoureuse pour que les effets soient observés, la transmission de l'information biologique pourrait être liée à l'organisation moléculaire de l'eau. »

Cette mémoire possible de l'eau est vite très médiatisée : « Une découverte française pourrait bouleverser les fondements de la physique », titre le journal « Le Monde » dans son numéro du 30 juin 1988. Le journal de 20 heures d'« Antenne 2 » lui consacre aussi un reportage. Mais l'expérience de l'équipe Benveniste est difficile à reproduire et elle est contestée par les responsables du journal « Nature » qui a publié les travaux. Une « contre-expertise » est effectuée par une équipe du journal dans le laboratoire le 27 juillet 1988 ; elle comporte un magicien et un spécialiste de la détection des fraudes. Cette visite provoque un scandale et ne permet en aucun cas un débat scientifique de qualité.

La question de l'existence de la mémoire de l'eau est relancée en 2009 par une équipe pilotée par Luc Montagnier, un des découvreurs du virus du Sida. Leur article s'intitule « Des signaux électromagnétiques sont produits par des nanostructures aqueuses dérivées de séquences d'ADN bactérien ». Le résumé de ce travail : « Une nouvelle propriété de l'ADN est décrite : la capacité de certaines séquences d'ADN bactérien à induire des ondes électromagnétiques à des dilutions aqueuses élevées. Il semble s'agir d'un phénomène de résonance déclenché par le bruit de fond

électromagnétique ambiant de très basse fréquence. L'ADN génomique de la plupart des bactéries pathogènes contient des séquences capables de générer de tels signaux. Cela ouvre la voie au développement d'un système de détection très sensible pour les infections bactériennes chroniques dans les maladies humaines et animales.» Pourtant, les circonstances sociologiques de la publication prêtent question quant à la qualité de l'évaluation scientifique par les pairs. En effet, Luc Montagnier est à la fois auteur de l'article et membre du comité éditorial du journal qui a publié son travail. De plus, on observe un temps d'évaluation de seulement deux jours entre la date de soumission et la date d'acceptation finale.

Selon nous, la question de la mémoire de l'eau est encore en suspens. Nous renvoyons à l'article de Jacques de Gerlache dans ce volume de « Res-Systemica » pour plus d'informations.

Clusters d'eau

Un cluster d'eau est un ensemble de molécules d'eau liées par des liens hydrogène. Ils ont été d'abord prédits *in silico* pour diverses formes d'eau, comme le rapportent Sotiris Xantheas et Thorn Dunning en 1993, puis observés expérimentalement par Mohammad Mir et Jagadese Vittal en 2007. Une question naturelle est de savoir si de telles structures complexes peuvent expliquer le phénomène de mémoire de l'eau. La question n'est pas résolue à notre connaissance et nous renvoyons par exemple aux articles de Vittorio Elia, Elena Napoli et Roberto Germano en 2007, de Parag Upadhyay en 2017, d'Auguste Meessen en 2018 ou de Yitian Gao, Hongwei Fang, Ke Ni et Yixuan Feng en 2022.

L'existence des clusters d'eau (voir la Figure 4) permet une prise de conscience que l'eau se manifeste par agrégats plutôt que comme une collection isotrope. De nombreuses caractéristiques de l'eau sont « anormales », comme la dépendance de la densité à la température très inhabituelle comme dans la glace. Les clusters d'eau sont également impliqués dans la stabilisation de certaines structures supramoléculaires. Ils sont considérés comme un des grands problèmes non résolus de la chimie.

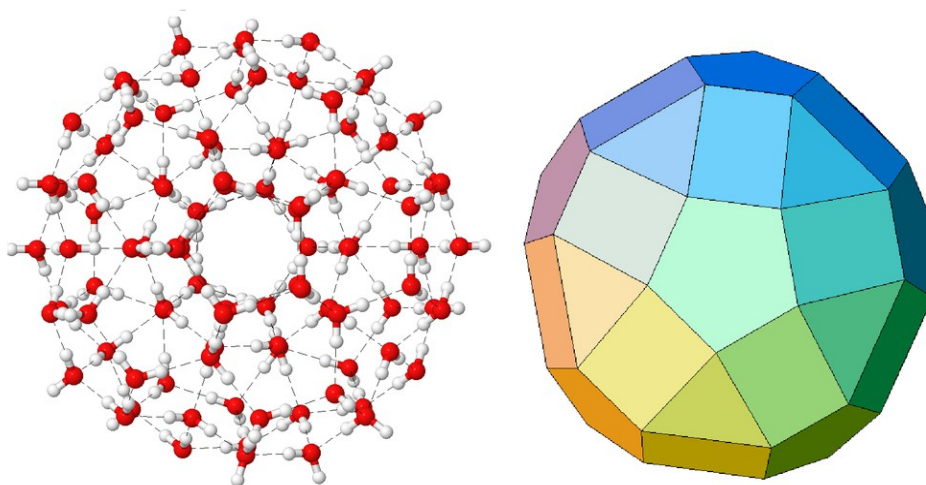


Figure 4. Structure d'un cluster (H₂O)₁₀₀ [source wikipedia].

Enfin, signalons un travail récent (2024) sur les synapses artificiels par une équipe réunissant des chercheurs hollandais et coréens, pilotée par René van Roij.

-5- En guise de conclusion

Nous nous contentons de reprendre quelques extraits d'un travail d'Ingrid Fredriksson (2016) : « L'eau est une condition préalable à l'existence de la vie, et il se peut qu'elle possède certaines propriétés nécessaires pour s'accorder à la bonne fréquence et transmettre l'information », « Il est probable que la vie (dans les cellules vivantes) soit une condition préalable pour que l'eau « se souvienne ». Je pense que nous allons entrer dans l'ère nanométrique où nous pourrions découvrir un tout nouvel univers - que nous ne pourrions pas voir sans un microscope électronique. Non seulement nos cœurs sont alimentés par l'électricité, mais en fait, chaque cellule vivante l'est aussi », « Notre corps est composé à 70 % d'eau et tous les fluides corporels contiennent de l'eau, une eau conductrice et un solvant dans lequel les aliments peuvent être transportés. Nos 100 000 milliards de cellules contiennent deux tiers d'eau. Quoi de plus naturel que notre système immunitaire, notre mémoire et notre conscience tout entière fonctionnent grâce à l'eau ? »

Références

- A. Aspect, P. Grangier, G. Roger, Experimental Realization of Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm Gedankenexperiment: A New Violation of Bell's Inequalities”, *Physical Review Letters*, volume 49, pages 91-94, 1982.
- J. Bell, On the Einstein Podolsky Rosen Paradox, *Physics*, volume 1, pages 195-200, 1964.
- J. D. Bernal, R. H. Fowler, A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, *The Journal of Chemical Physics*, volume 1, pages 515–548, 1933.
- W. Chen, F. Ambrosio, G. Miceli, A. Pasquarello, *Ab initio* Electronic Structure of Liquid Water, *Physical Review Letters*, volumes 117, article 186401, 6 pages, 2016.
- B. Cheng, E. A. Engel, J. Behler, M. Ceriotti, *Ab initio* thermodynamics of liquid and solid water, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, volume 116, pages 1110-1115, 2019.
- E. Dayenas, F. Beauvais, J. Amara, M. Oberbaum, B. Robinzon, A. Miadonna, A. Tedeschit, B. Pomeranz, P. Fortner, P. Belon, J. Sainte-Laudy, B. Poitevin, J. Benveniste, Human basophil degranulation triggered by very dilute antiserum against IgE, *Nature*, volume 333, pages 816-818, 1988.
- E. Del Giudice, G. Preparata, G. Vitiello, Water as a Free Electric Dipole Laser, *Physical Review Letters*, volume 61, pages 1085-1088, 1988.
- V. Elia, E. Napoli, R. Germano, The ‘Memory of Water’: an almost deciphered enigma. Dissipative structures in extremely dilute aqueous solutions, *Homeopathy*, volume 96, pages 163-169, 2007.
- B. Feng, R. P. Sosa, A. K. F. Mårtensson, B. Nordén, Hydrophobic catalysis and a potential biological role of DNA unstacking induced by environment effects, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, volume 116, pages 17169-17171, 2019.

- I. Fredriksson, Just Ordinary Water - A Necessity for All Forms of Life, *Universal Journal of Psychology*, volume 4, pages 178-183, 2016.
- Y. Gao, H. Fang, K. Ni, Y. Feng, Water clusters and density fluctuations in liquid water based on extended hierarchical clustering methods, *Scientific Reports*, volume 12, article 8036, 2022.
- J. de Gerlache, La dynamique systémique de l'« eau planétaire ». Du niveau moléculaire et tellurique aux systèmes écologiques et à la gestion de nos enjeux sociétaux, *Res-Systemica*, volume 26, article 3, 2024.
- M. Huggins, The structure of fibrous proteins, *Chemical Reviews*, volume 32, pages 195-218, 1943.
- T. M. Kamsma, J. Kim, K. Kim, W. Q. Boon, C. Spitoni, J. Park, R. van Roij, Brain-inspired computing with fluidic iontronic nanochannels, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, volume 121, article e2320242121, 2024.
- W. M. Latimer, W. H. Rodebush, Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence, *Journal of the American Chemical Society*, volume 42, pages 1419-1433, 1920.
- A. L. Lavoisier, Note de Lavoisier lue à l'Académie des sciences probablement le 27 novembre 1783, in *Œuvres d'Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794)*, J.-B. Dumas (éditeur), page 740.
- J. Maddox, J. Randi, W. Stewart, "High-dilution" experiments a delusion, *Nature*, volume 334, pages 287-290, 1988.
- T. W. Martin, Z. S. Derewenda, The name is bond - H bond, *Nature Structural and Molecular Biology*, volume 6, pages 403-406, 1999.
- A. Meessen, Water Memory Due to Chains of Nano-Pearls, *Journal of Modern Physics*, volume 9, pages 2657-2724, 2018.
- M. H. Mir, J. J. Vittal, Phase Transition Accompanied by Transformation of an Elusive Discrete Cyclic Water Heptamer to a Bicyclic (H₂O)₇ Cluster, *Angewandte Chemie International Edition*, volume 46, pages 5925-5928, 2007.
- L. Montagnier, J. Aïssa, S. Ferris, J.-L. Montagnier, C. Lavallée, Electromagnetic Signals Are Produced by Aqueous Nanostructures Derived from Bacterial DNA Sequences, *Interdisciplinary Sciences: Computational Life Sciences*, volume 1, pages 81-90, 2009.
- L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Ithaca, New York, Cornell University Press, London, Humphrey Milford, Oxford University Press, 1939.
- L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, The structure of proteins : two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, volume 37, pages 205-211, 1951.
- L. M. Ricciardi, H. Umezawa, Brain and physics of many-body problems, *Kybernetik*, volume 4, pages 44-48, 1967.
- R. P. Upadhyay, The Possible Mechanism of Memory through Nanoparticles and Exclusion Zones, *Water*, volume 7, pages 158-176, 2017.
- G. Vitiello, *My Double Unveiled ; the dissipative quantum model of brain*, Advances in Consciousness Research, John Benjamins Publishing Company, Amsterdam, 2001.
- S. S. Xantheas, T. H. Dunning Jr, Ab initio studies of cyclic water clusters (H₂O)_n, n = 1-6 ; Optimal structures and vibrational spectra, *The Journal of Chemical Physics*, volume 99, pages 8774-8792, 1993.