

XTRT

Quand la torsion devient une variable électronique

Fiche du projet

Nature	Synthèse scientifique publique
Périmètre	Couplage conformation-structure électronique et dimérisation du bis(diméthylamino)carbène
Version	2 août 2026
Responsabilité	Association CHEMIX – projet XTRT

Document autonome de présentation scientifique. Les résultats numériques correspondent au système et au niveau de théorie explicités dans le texte.

Table des matières

1 Synthèse en un regard	1
2 Le système moléculaire étudié	1
2.1 Identité, composition et numérotation	1
2.2 Singulet et triplet : ce qui change physiquement	1
3 Question, hypothèses et positionnement	2
4 Méthodologie de calcul	3
4.1 Plateforme Rowan et niveau de théorie	3
4.2 Enchaînement des calculs	3
5 Résultats essentiels	3
5.1 Une géométrie cohérente et un singulet nettement stabilisé	3
5.2 La torsion réorganise l'électronique du carbène	4
5.3 Le rapprochement des carbènes révèle une barrière conformationnelle	5
5.4 La zone de transition est électroniquement asymétrique	5
5.5 Les quatre dièdres se réorganisent pendant la dimérisation	6
5.6 La corrélation relie quantitativement torsion et hybridation	6
6 Portée, limites et perspectives	7
7 Conclusion	8

1 Synthèse en un regard

XTRT est une étude de chimie quantique consacrée au **couplage entre conformation et structure électronique** dans un carbène acyclique diaminé. Le système retenu est le **bis(diméthylamino)carbène**, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}:$: deux molécules identiques sont rapprochées jusqu'à former le dimère alcénique $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$. L'objectif est de déterminer comment la rotation des groupes amino modifie la donation électronique vers le carbone carbénique et, par conséquent, l'énergie de la dimérisation [1, 2].

Les calculs ont été conduits sur la plateforme de notre partenaire **Rowan**, qui réunit dans un même environnement des calculs de chimie quantique et des outils fondés sur l'apprentissage automatique. Les résultats présentés ici sont des résultats **DFT au niveau $\omega\text{B97M-D3BJ/vDZP}$** ; l'apprentissage automatique intervient dans l'environnement et l'accélération des flux de simulation, sans remplacer le modèle DFT qui fournit les énergies et les géométries rapportées [3, 4].

Résultat central

Les optimisations géométriques ont convergé. À la géométrie de référence, l'état singulet est nettement plus stable que l'état triplet, avec $\Delta E_{\text{S-T}} = 47,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Les scans montrent ensuite que la torsion modifie à la fois l'écart singulet-triplet, la forme des orbitales frontières et l'hybridation effective des atomes d'azote. Lors du rapprochement de deux carbènes, ces réorganisations conformationnelles accompagnent la formation de la liaison C4-C23 et sont fortement corrélées aux descripteurs POAV dans la zone de transition.

2 molécules

de carbène identiques dans le scan de dimérisation

47,7 kcal mol⁻¹

écart singulet-triplet à la géométrie optimisée

$\omega\text{B97M-D3BJ/vDZP}$

niveau de théorie DFT

$\approx 19 \text{ kcal mol}^{-1}$

élévation énergétique du maximum par rapport aux monomères séparés

2 Le système moléculaire étudié

2.1 Identité, composition et numérotation

Le monomère est le **bis(diméthylamino)carbène**, de formule $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$. Le carbone carbénique est lié à deux groupes diméthylamino : les doublets des atomes d'azote peuvent se délocaliser vers l'orbitale p vacante du carbone [5]. Le scan de dimérisation met en présence **deux monomères**, soit dix atomes de carbone, vingt-quatre hydrogènes et quatre atomes d'azote dans l'ensemble calculé.

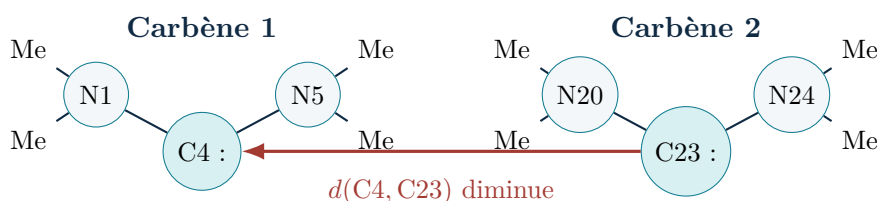


Schéma du système. Topologie et numérotation des deux unités moléculaires. C4 et C23 sont les carbones carbéniques ; N1/N5 et N20/N24 sont leurs atomes d'azote voisins. La formation du dimère est suivie par la distance C4-C23.

2.2 Singulet et triplet : ce qui change physiquement

Un carbène possède deux électrons non liants au voisinage du carbone divalent. Dans l'**état singulet**, ces deux électrons sont appariés dans une orbitale de type σ , tandis qu'une orbitale p

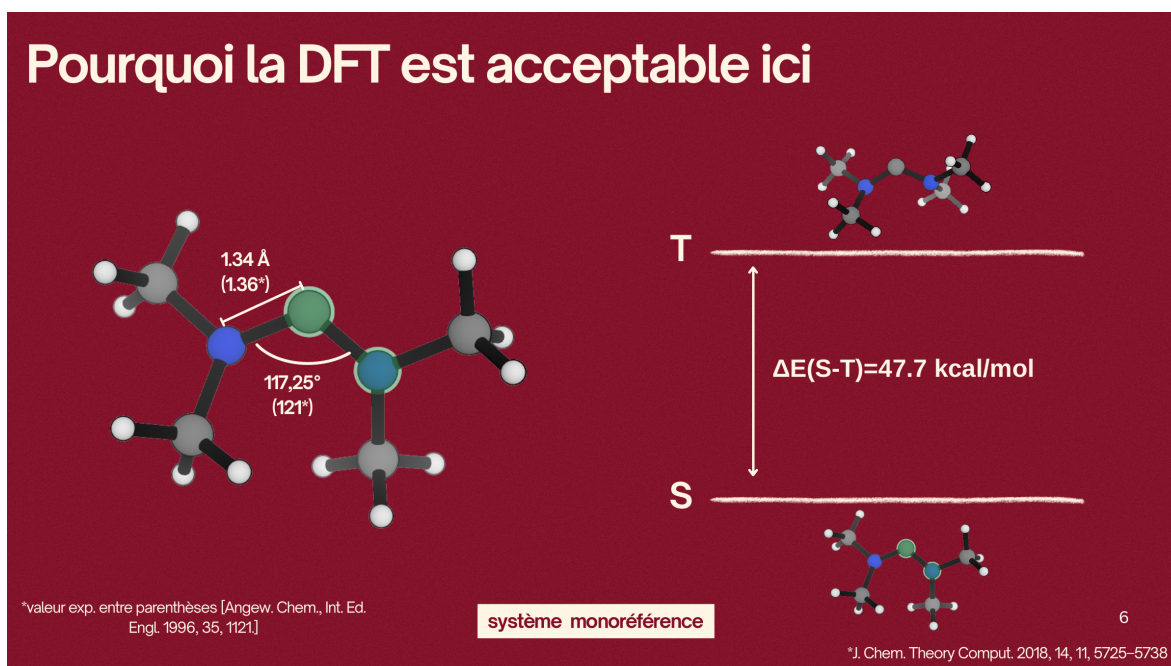
Table 1 – Résumé du système et des variables suivies.

Élément	Définition dans XTRT
Monomère	bis(diméthylamino)carbène, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}$:
Ensemble réactionnel	deux monomères identiques ; produit : tétrakis(diméthylamino)éthylène
Centres réactifs	C4 et C23
Azotes donneurs	N1 et N5 autour de C4 ; N20 et N24 autour de C23
Coordonnée d'approche	distance intercarbène $d(\text{C4}, \text{C23})$
Coordonnées conformationnelles	quatre dièdres autour des liaisons $\text{N}-\text{C}_{\text{carb}}$; les corrélations finales mobilisent notamment $\text{N5}-\text{C4}-\text{N1}-\text{C2}$ et $\text{C21}-\text{N20}-\text{C23}-\text{N24}$
États électroniques	singulet et triplet du monomère
Descripteurs	énergie, orbitales frontières, charges de Löwdin, ordres de liaison de Wiberg et Mayer, hybridation effective POAV n_{eff}

reste vacante ; cette dernière peut recevoir la donation $n_{\text{N}} \rightarrow p_{\text{C}}$. Dans l'**état triplet**, les deux électrons occupent deux orbitales distinctes avec des spins parallèles. La différence d'énergie

$$\Delta E_{\text{S-T}} = E_{\text{T}} - E_{\text{S}}$$

mesure donc la préférence du système pour l'un ou l'autre arrangement électronique. Une valeur positive et élevée signifie ici que le singulet est le niveau fondamental.



États singulet et triplet. Structure optimisée et séparation singulet-triplet présentées par XTRT. Les valeurs entre parenthèses proviennent de l'analogue expérimental bis(diisopropylamino)carbène [6]. Source : présentation scientifique XTRT, calculs Rowan-DFT.

3 Question, hypothèses et positionnement

Un carbène singulet porte classiquement un doublet non liant et une orbitale vacante. Dans un diaminocarbène, les doublets des atomes d'azote peuvent stabiliser le centre déficient par donation $n_{\text{N}} \rightarrow p_{\text{C}}$. L'efficacité de cette interaction dépend de l'orientation relative des orbitales. Lorsque la géométrie s'écarte de la coplanarité, le recouvrement diminue ; une approximation qualitative usuelle fait apparaître un facteur de type $\cos^2 \theta$.

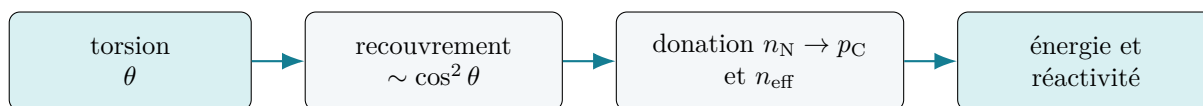


Figure 1 – Chaîne d’interprétation testée par XTRT. Les flèches expriment une hypothèse mécanistique, non une causalité démontrée par les seules corrélations.

L’hypothèse centrale peut être formulée ainsi : *la réorganisation torsionnelle nécessaire pour atteindre la région de formation de liaison impose un coût énergétique et redistribue l’hybridation électronique des deux carbènes*. L’intérêt scientifique est double : expliquer une réactivité par un descripteur géométrique simple et identifier une variable potentiellement utilisable pour comparer des familles de carbènes.

4 Méthodologie de calcul

4.1 Plateforme Rowan et niveau de théorie

Rowan est une plateforme cloud de modélisation moléculaire permettant de soumettre, visualiser, analyser et partager des calculs de chimie quantique, ainsi que d’utiliser des potentiels interatomiques issus de l’apprentissage automatique [3]. Dans XTRT, elle a servi d’environnement de calcul pour les optimisations et les scans DFT. Le niveau de théorie indiqué dans la présentation est

$$\omega\text{B97M} - \text{D3BJ}/\text{vDZP}.$$

La fonctionnelle $\omega\text{B97M-D3BJ}$ est une méta-GGA hybride à séparation de portée munie d’une correction de dispersion D3 avec amortissement de Becke–Johnson [4, 7].

4.2 Enchaînement des calculs

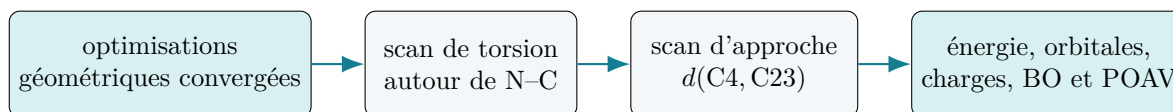


Figure 2 – Chaîne de calcul mise en œuvre dans XTRT. BO : ordres de liaison.

1. **Optimisation.** Les géométries singulet et triplet du monomère, puis les structures utiles à la dimérisation, ont été optimisées ; les optimisations rapportées ont convergé.
2. **Scan torsionnel.** Un angle dièdre autour d’une liaison N–C_{carb} a été déplacé par étapes afin de mesurer le coût énergétique de la rotation et l’évolution de l’écart singulet–triplet, des orbitales frontières et de la donation π .
3. **Scan de rapprochement.** Deux carbènes ont été rapprochés selon $d(\text{C4}, \text{C23})$, depuis les monomères séparés jusqu’au dimère, tout en suivant l’énergie potentielle et quatre angles dièdres.
4. **Analyse électronique.** Les charges de Löwdin, les ordres de liaison de Wiberg et Mayer, ainsi que l’hybridation POAV des azotes ont été extraits. POAV reconstruit l’axe orbital π à partir de la géométrie locale et exprime l’hybridation effective par $n_{\text{eff}} = p/s$ [8, 9].
5. **Analyse quantitative.** Dans la zone de transition, $\log(n_{\text{eff}})$ a été comparé à $\cos^2(2\theta)$ afin de tester le lien entre torsion et caractère orbitalaire.

5 Résultats essentiels

5.1 Une géométrie cohérente et un singulet nettement stabilisé

Le gap de 47,7 kcal mol⁻¹ place, à la géométrie optimisée, le triplet très au-dessus du singulet. Il est largement supérieur à l’ordre de grandeur de 10–15 kcal mol⁻¹ utilisé ici comme zone d’alerte pour une quasi-dégénérescence singulet–triplet. Cette séparation, associée à la convergence

Table 2 – Valeurs structurales et électroniques de référence ; la comparaison expérimentale concerne l'analogue bis(diisopropylamino)carbène [6].

Grandeur	Calcul XTRT	Analogue expérimental	Lecture
Longueur N–C _{carb}	1,34 Å	1,36 Å	écart de 0,02 Å
Angle N–C _{carb} –N	117,25°	121°	géométrie locale correctement reproduite
ΔE_{S-T}	47,7 kcal mol ⁻¹	–	singulet fortement préféré
Convergence géométrique	atteinte	–	structures optimisées exploitables pour les scans

régulière des optimisations et à l'accord géométrique, soutient l'emploi d'une description DFT monoréférence dans la région de référence. Un écart singulet–triplet élevé n'est toutefois pas, à lui seul, un diagnostic universel excluant toute forme de caractère multiréférence ; il constitue ici un argument cohérent, non une preuve isolée [10].

5.2 La torsion réorganise l'électronique du carbène

Le scan torsionnel montre une évolution continue mais importante. Entre une géométrie proche de la coplanarité et une torsion voisine de 90°, l'écart singulet–triplet affiché diminue d'environ 47,7 à 16 kcal mol⁻¹. La géométrie fortement tordue n'est pas la géométrie d'équilibre : elle sert à isoler l'effet de la rotation. Les images d'orbitales et de potentiel électrostatique montrent simultanément une redistribution de la densité électronique.

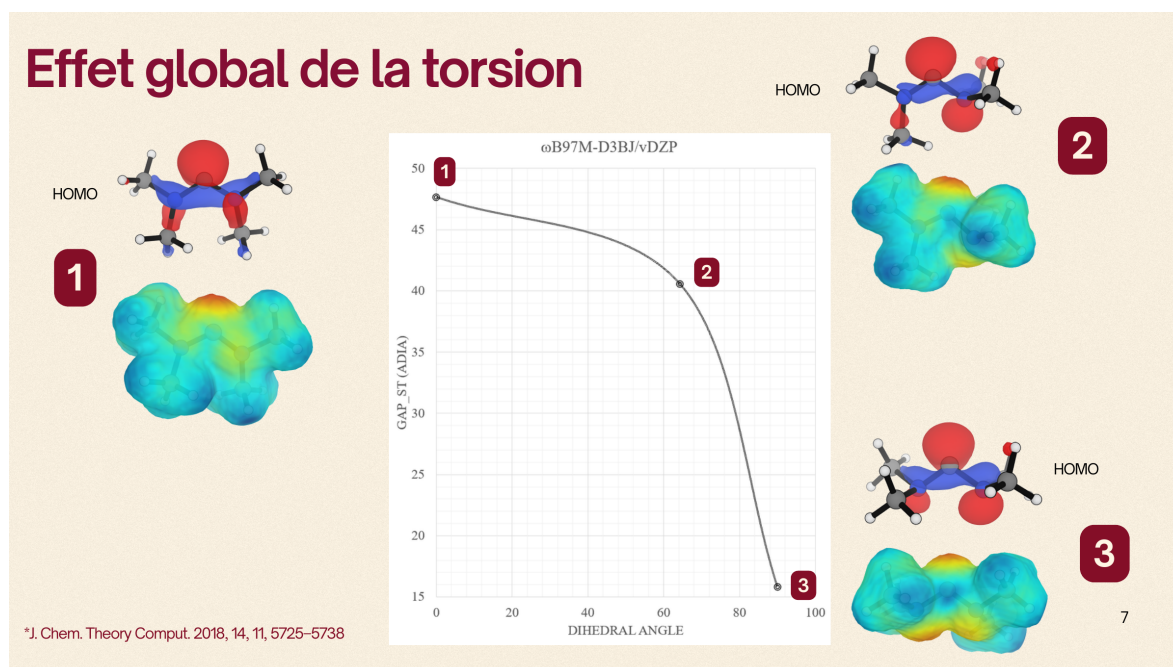


Figure 3 – Effet global de la torsion sur l'écart singulet–triplet, la HOMO et le potentiel électrostatique. Les repères 1 à 3 correspondent à des géométries progressivement tordues. Source : présentation scientifique XTRT, calculs Rowan–DFT.

Localement, le descripteur POAV précise le mécanisme. Un petit n_{eff} correspond à davantage de caractère *s* et à une orbitale plus localisée ; un grand n_{eff} traduit davantage de caractère *p*, une directionnalité accrue et un arrangement plus favorable à la donation π . Ainsi, la torsion

n'est pas seulement un déplacement mécanique : elle module l'orbitale donneuse de l'azote et la stabilisation du carbone singulet.

5.3 Le rapprochement des carbènes révèle une barrière conformationnelle

Le scan de $d(\text{C4}, \text{C23})$ part de deux carbènes séparés vers 3,4 Å et atteint le dimère vers 1,4 Å. Sur le profil d'énergie potentielle présenté, les monomères séparés se situent autour de 40 kcal mol⁻¹ au-dessus du dimère. L'énergie augmente d'abord jusqu'à un maximum voisin de 59 kcal mol⁻¹ vers 2,1 Å, soit une élévation d'environ 19 kcal mol⁻¹ par rapport aux monomères séparés, puis décroît vers le produit. Le maximum coïncide avec la réorganisation la plus marquée des dièdres.

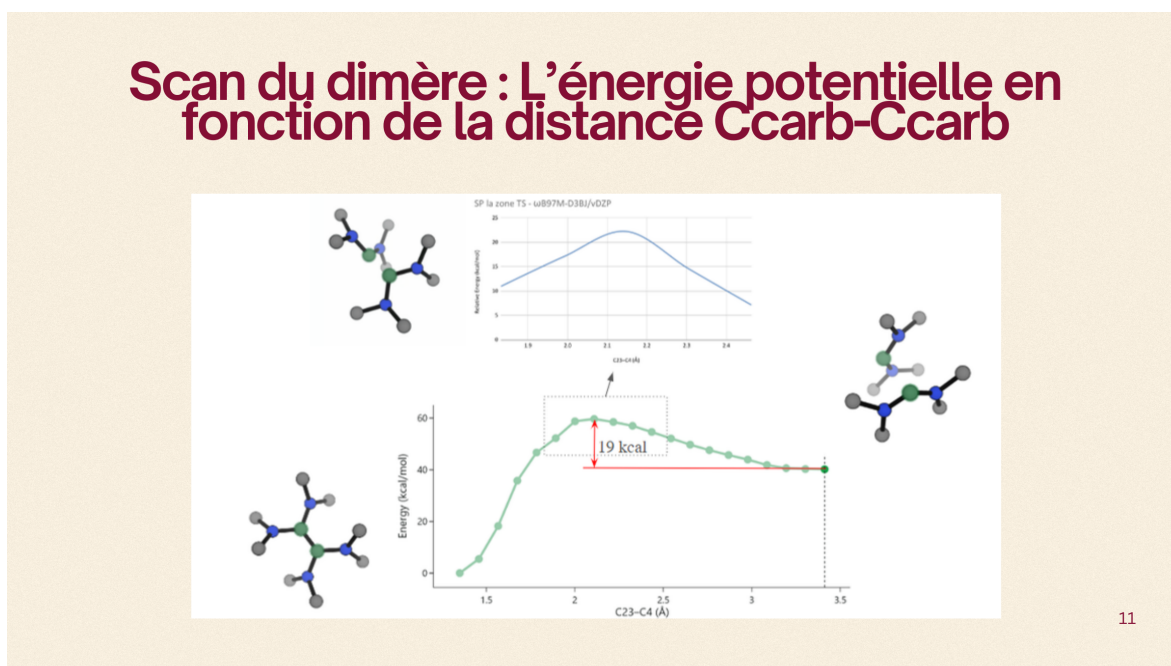


Figure 4 – Profil d'énergie potentielle le long du rapprochement C4–C23. Le zoom isole la région du maximum. Les valeurs décrivent le scan présenté et ne doivent pas être lues comme une énergie libre de réaction. Source : présentation scientifique XTRT, calculs Rowan–DFT.

5.4 La zone de transition est électroniquement asymétrique

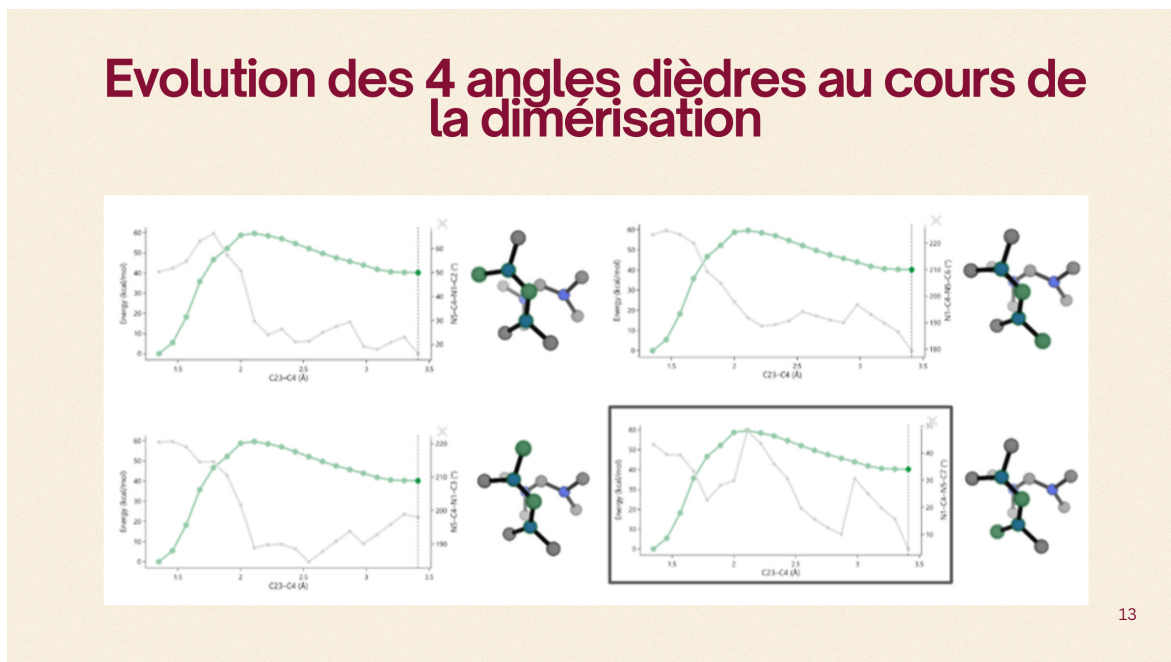
Les charges et ordres de liaison calculés au voisinage du maximum montrent que les deux moitiés du système ne sont pas strictement équivalentes au cours de l'approche. C4 porte une charge de Löwdin plus négative que C23. Trois liaisons C–N conservent un ordre supérieur à 1,3 selon Mayer, tandis que N1–C4 est plus faible. Cette dissymétrie est cohérente avec une réorganisation non parfaitement synchrone des deux fragments.

Table 3 – Descripteurs électroniques au voisinage du maximum du scan.

Objet	Charge de Löwdin	Ordre de Wiberg	Ordre de Mayer
C4	–0,157	–	–
C23	–0,092	–	–
C23–N24	–	1,54	1,31
N20–C23	–	1,54	1,33
C4–N5	–	1,55	1,32
N1–C4	–	1,27	1,02

5.5 Les quatre dièdres se réorganisent pendant la dimérisation

Le suivi simultané des quatre torsions montre que leur évolution est concentrée dans la même région de distance que le maximum énergétique. Les deux fragments ne tournent pas de façon identique : certains dièdres changent progressivement, d'autres présentent une variation plus brusque. La distance C4–C23 agit donc comme coordonnée d'approche, tandis que les dièdres décrivent l'adaptation interne nécessaire à la formation de la liaison.



13

Figure 5 — Évolution des quatre angles dièdres au cours du scan C4–C23. La courbe verte rappelle le profil énergétique et permet de situer la réorganisation conformationnelle. Source : présentation scientifique XTRT, calculs Rowan–DFT.

5.6 La corrélation relie quantitativement torsion et hybridation

Dans la zone du maximum, les régressions entre $\log(n_{\text{eff}})$ et $\cos^2(2\theta)$ donnent des coefficients de détermination compris entre 0,61 et 0,90. Trois relations sur quatre expliquent au moins 84 % de la variance observée sur les points du scan ; la quatrième reste plus modérée. La couleur des points code la distance C4–C23.

Table 4 — Régressions présentées dans la zone de transition.

Descripteur électronique	Dièdre associé	R	R^2	Lecture
$\log n_{\text{eff}}(\text{N1})$	N5–C4–N1–C2	0,95	0,90	association très forte
$\log n_{\text{eff}}(\text{N1})$	C21–N20–C23–N24	0,92	0,84	association forte
$\log n_{\text{eff}}(\text{N20})$	N5–C4–N1–C2	0,78	0,61	association modérée
$\log n_{\text{eff}}(\text{N20})$	C21–N20–C23–N24	0,93	0,86	association forte

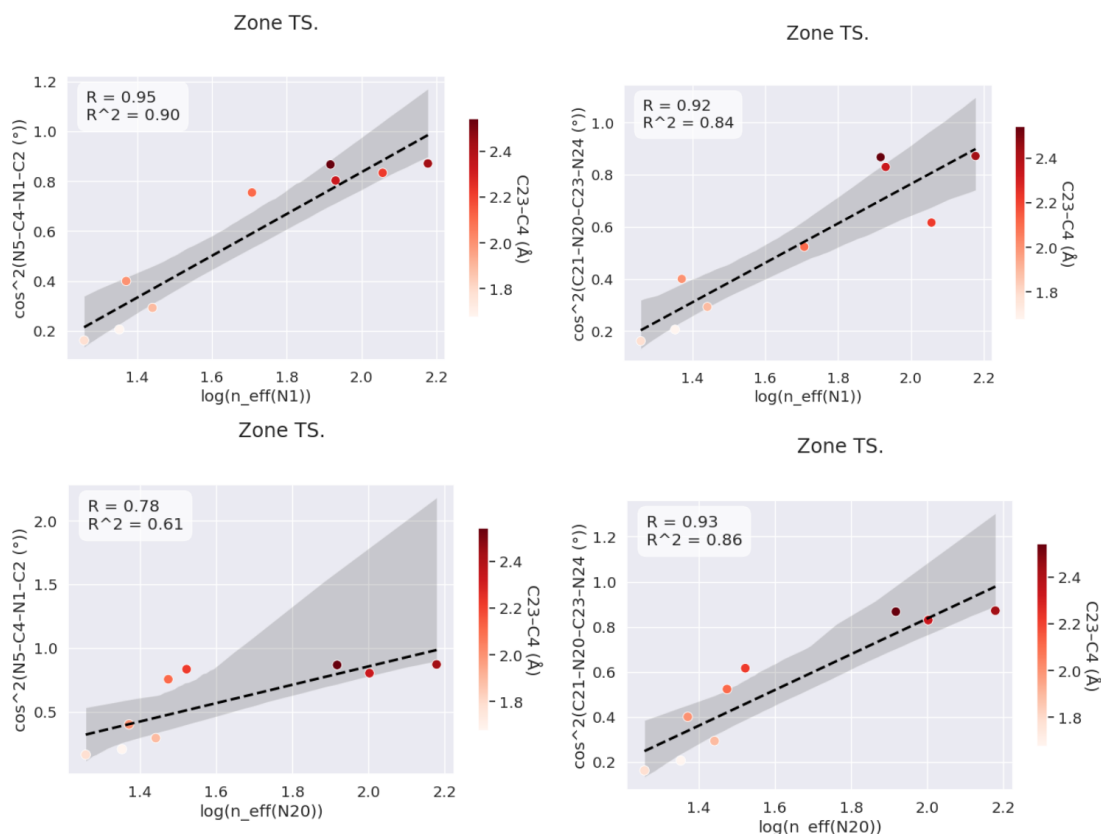


Figure 6 – Corrélations entre les deux torsions principales et l'hybridation effective POAV des azotes N1 et N20 dans la zone de transition. Source : présentation scientifique XTRT.

Interprétation intégrée

Le résultat important n'est pas seulement l'existence d'une barrière. Les calculs montrent que l'approche des deux carbènes impose une réorientation des groupes amino ; cette rotation modifie la donation $n_N \rightarrow p_C$, donc l'hybridation locale et l'énergie du système. XTRT transforme ainsi un angle dièdre, variable géométrique directement mesurable dans les structures calculées, en descripteur électronique de la réactivité.

6 Portée, limites et perspectives

Les conclusions sont établies pour un système moléculaire précis et pour le niveau ω B97M-D3BJ/vDZP. Le profil présenté est un scan d'énergie potentielle contraint : il décrit clairement l'évolution calculée le long de $d(C4, C23)$, mais ne constitue pas à lui seul une énergie libre cinétique. De même, les corrélations quantifient le couplage sur une trajectoire unique ; elles soutiennent le mécanisme sans prouver que la torsion est l'unique cause de chaque variation électronique.

Les perspectives scientifiques découlent directement de ces résultats :

- comparer une série contrôlée de diaminocarbènes afin de séparer les effets électroniques des effets stériques ;
- vérifier les points énergétiques les plus importants avec des bases plus étendues et, sur un sous-ensemble, une méthode de référence de niveau supérieur ;
- compléter le profil par une caractérisation vibrationnelle et un chemin réactionnel de minimum d'énergie, puis intégrer les corrections thermochimiques ;
- tester si les dièdres et n_{eff} permettent de prédire la tendance à la dimérisation au-delà du bis(diméthylamino)carbène ;

— conserver et diffuser les structures, tableaux numériques et scripts de figures nécessaires à une exploitation reproductible.

7 Conclusion

XTRT met en évidence un mécanisme simple à formuler mais riche dans ses conséquences : **la conformation gouverne l'accès à une organisation électronique favorable à la réaction**. Le bis(diméthylamino)carbène adopte un état singulet fortement stabilisé à l'équilibre. Lorsque deux molécules s'approchent, leurs groupes amino doivent se réorienter ; cette torsion modifie les orbitales donneuses, l'hybridation POAV, les liaisons C–N et le profil énergétique. Les corrélations obtenues dans la zone de transition donnent une mesure quantitative de ce couplage. Le projet fournit ainsi une base mécanistique claire pour étendre l'étude à d'autres carbènes et rechercher des descripteurs conformationnels capables d'anticiper leur réactivité.

Références

- [1] Roger W. ALDER, Michael E. BLAKE, Layla CHAKER, Jeremy N. HARVEY, Franck PAOLINI et Jérôme SCHÜTZ. « When and How Do Diaminocarbenes Dimerize ? » In : *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004), p. 5896-5911. DOI : [10.1002/anie.200400654](https://doi.org/10.1002/anie.200400654).
- [2] ÉQUIPE XTRT – CHEMIX. *Conformation–Electronic Coupling in Carbenes : Energetic Cost of Dihedral Reorganization and Consequences for Reactivity*. Présentation scientifique du projet XTRT, mars. 2026.
- [3] ROWAN SCIENTIFIC. *Molecular Insights for Practicing Scientists*. 2026. URL : <https://www.rowansci.com/features> (visité le 02/08/2026).
- [4] ROWAN SCIENTIFIC. *Methods and Basis Sets*. 2026. URL : <https://docs.rowansci.com/science/quantum-chemistry/methods-and-basis-sets/methods> (visité le 02/08/2026).
- [5] Diego M. ANDRADA, Nicole HOLZMANN, Thomas HAMADI et Gernot FRENKING. « Direct Estimate of the Internal π -Donation to the Carbene Centre within N-Heterocyclic Carbenes and Related Molecules ». In : *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 11 (2015), p. 2727-2736. DOI : [10.3762/bjoc.11.294](https://doi.org/10.3762/bjoc.11.294).
- [6] Roger W. ALDER, Philip R. ALLEN, Michael MURRAY et A. Guy ORPEN. « Bis(diisopropylamino)carbene ». In : *Angewandte Chemie International Edition in English* 35 (1996), p. 1121-1123. DOI : [10.1002/anie.199611211](https://doi.org/10.1002/anie.199611211).
- [7] Asma NAJIBI et Lars GOERIGK. « The Nonlocal Kernel in van der Waals Density Functionals as an Additive Correction : An Extensive Analysis with Special Emphasis on the B97M-V and ω B97M-V Approaches ». In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 14 (2018), p. 5725-5738. DOI : [10.1021/acs.jctc.8b00842](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00842).
- [8] Robert C. HADDON. « Hybridization and the Orientation and Alignment of Pi-Orbitals in Nonplanar Conjugated Organic Molecules : Pi-Orbital Axis Vector Analysis (POAV2) ». In : *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986), p. 2837-2842. DOI : [10.1021/ja00271a009](https://doi.org/10.1021/ja00271a009).
- [9] Julia SABALOT-CUZZUBBO, Naoufel CRESSON, Germain SALVATO-VALLVERDU, Didier BÉGUÉ et Jacky CRESSON. « Haddon's POAV2 versus POAV Theory for Non-Planar Molecules ». In : *The Journal of Chemical Physics* 159 (2023), p. 174109. DOI : [10.1063/5.0170800](https://doi.org/10.1063/5.0170800).
- [10] Konstantinos P. ZOIS, Andreas A. DANOPOULOS et Demeter TZELI. « N-Heterocyclic Carbenes : Benchmark Study on Singlet–Triplet Gap and Bond Dissociation Energy ». In : *ChemPhysChem* 26 (2025), e202500012. DOI : [10.1002/cphc.202500012](https://doi.org/10.1002/cphc.202500012).