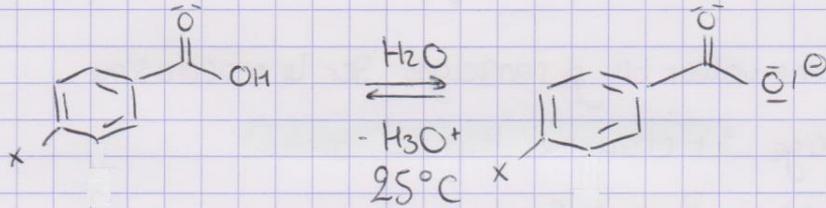


Corrélation de Hamett

* Hamett a cherché à élucider l'influence des substituents sur une réaction.

• Pour faire cette étude il a commencé par regarder la réaction



• Le but était d'étudier l'impact sur l'équilibre du caractère accepteur ou donneur du groupement X

↳ par ça on définit une nouvelle grandeur

$$\sigma_x = \text{pKa}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) - \text{pKa}(\text{XC}_2\text{H}_4\text{COOH})$$

↳ X Electroattracteur : $\sigma_x > 0$

↳ X Electrodonneur : $\sigma_x < 0$

} "Valeur Sigma Hamett"

⚠ Les effets inductifs s'expriment différemment en ortho et para

* Hamett introduit une équation

$$\log\left(\frac{k_x}{k_H}\right) = \rho \cdot \sigma_x$$

• ρ correspond à la sensibilité de la réaction aux chg^\pm

• Son signe donne si la réaction va plus vite avec substitution

• Sa valeur donne si l'évolution est plus ou moins grande

↳ grande valeur \Rightarrow charge d'élocalisée dans le cycle c'est l'ECT

• Si $\rho > 0$: on a une augmentation de la densité e^{\ominus} à l'ECD

• Si $\rho < 0$: on a une diminution " " " "

* Le but est donc de tracer $\log(k_1/k_H) = f(\sigma)$

↳ on obtient des droites (cf "correlation Hammett-droite")

• Obtenir une valeur de ρ renseigne sur le mécanisme

↳ cf image "Mécanisme Hammett droite"

↳ compétition $S_N1 - S_N2$

* Il est possible de ne pas avoir de droite

• Normalement on a deux portions de droites

• Soit on a un changement de mécanisme

↳ cf = "Mécanisme Hammett change de mécanisme"

• Soit on a un changement d'ECD

↳ cf = "Mécanisme Hammett changement d'ECD"

↳ Clayden p 1090