

Chimie des Hétérocycles

3. Nomenclature systématique des composés hétérocycliques.

Les règles de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC en anglais) admettent deux nomenclatures.

- La nomenclature de Hantzsch-Widman qui est recommandée pour les hétérocycles de 3 à 10 membres ou chaînons.
- La nomenclature de remplacement qui est appliquée pour les hétérocycles supérieurs plus de 10 chaînons.

3.1. Nomenclature de Hantzsch-Widman

1. Le genre de l'hétéroatome est désigné par un préfixe d'après le tableau suivant :

Tableau 1 : préfixes des hétéroatomes

Hétéroatomes	Préfixes	Hétéroatomes	Préfixes
1. Oxygène (O)	Oxa	8. Bismuthe (Bi)	Bisma
2. Soufre (S)	Thia	9. Silicium (Si)	Sila
3. Sélénium (Se)	Séléna	10. Germanium (Ge)	Germa
4. Azote (N)	Aza	11. Etain (Sn)	Stanna
5. Phosphore (P)	Phospha	12. Plomb (Pb)	Plomba
6. Arsenic (As)	Arsa	13. Bore (B)	Bora
7. Antimoine (Sb)	Stiba	14. Mercure (Hg)	Mercura

Ces éléments sont classés par priorité décroissante.

2. Pour l'oxygène, le soufre et l'azote, les hétéroatomes les plus répandus, la grandeur du cycle est exprimée par une terminaison ou désinence selon le tableau suivant :

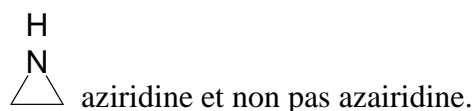
Tableau 2 : Désinence de la grandeur du cycle































Grandeur du cycle	Cycle avec azote		Cycle sans azote	
	Insaturé (composé de base)	Saturé	Insaturé (composé de base)	saturé
3	irine	iridine	irène	irane
4	ète	étidine	ète	étane
5	ole	olidine	ole	olane
6	ine	inane	ine	ane
7	épine	épane	épine	épane
8	ocine	ocane	ocine	ocane
9	onine	onane	onine	onane
10	écine	écane	écine	écane

Remarque : pour les hétérocycles à 6 chaînons des éléments B, F, Cl, Br, I, P, As, et Sb la désinence est inine pour insaturé et inane pour saturé.

La lettre « a » du préfixe est supprimée quand la terminaison de la grandeur du cycle comme par une voyelle.

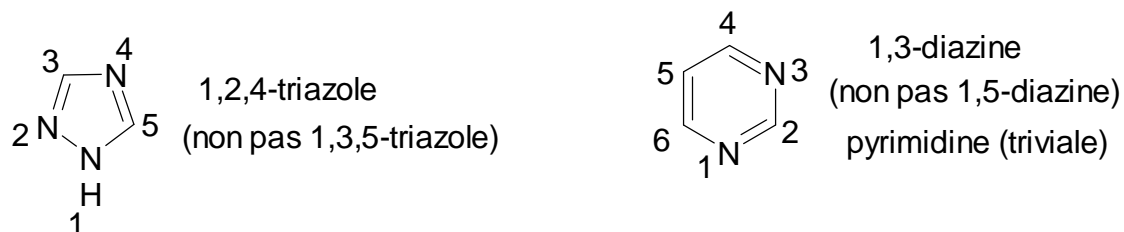
Exemple :



Grandeur du cycle	O		S		N	
	insaturé	saturé	insaturé	saturé	insaturé	saturé
3	 oxirène	 oxirane	 thiirène	 thiirane	 $1H$	 $2H$ aziridine
4	 oxète	 oxétane	 thiète	 thiétane	 azète	 azétidine
5	 furane (oxole)	 tétrahydro- furane (oxolane)	 thiophène (thiole)	 tétrahydro- thiophène (thiolane)	 pyrrole (azole)	 pyrrolidine
6	 2H-pyranne	 tétrahydro- pyranne (oxane)	 2H-thiopyranne	 tétrahydro- thiopyranne	 pyridine (azine)	 pipéridine
7	 oxépine	 oxépane	 thiépine	 thiépane	 1H-azépine	 azépane

3. La numérotation commence à partir de l'hétéroatome. Pour les systèmes monocycliques avec deux hétéroatomes identiques ou plus on emploie les préfixes di-, tri-, tétra- etc. Lors de la désignation des positions relatives des hétéroatomes, le principe des indications de positions les plus basses doit être observé. Les hétéroatomes doivent avoir les nombres les plus petits possibles.

Exemple :



Exemple :

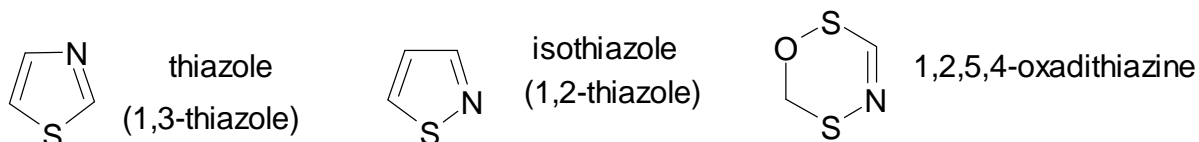
1,2,5 est plus bas que 1,3,4

4. Pour les systèmes monocycliques avec deux ou plus hétéroatomes différents, ces derniers sont désignés par priorité décroissante : O, S, N.

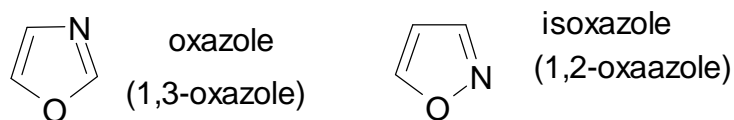
Exemple :

thiazole et non pas azathiole, dithiazine et non pas azadithiine.

L'atome prioritaire obtient le numéro 1 et les autres atomes sont numérotés de manière à avoir le nombre le plus possible.

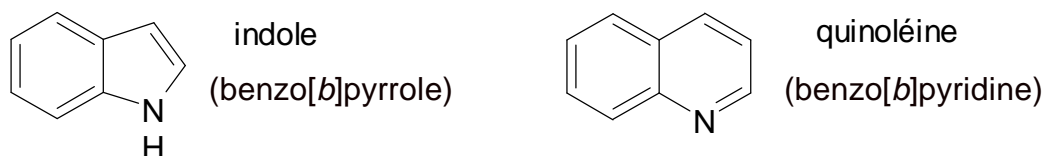


Pour thiazole la numérotation est inutile car il n'y a pas d'autres isomères que isothiazole. Il en est de même pour :

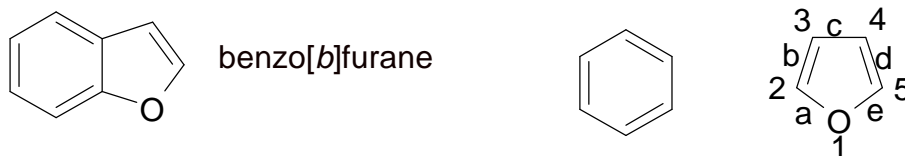


5. Plusieurs hétérocycles condensés, fusionnés ou mieux encore accolés au cycle benzénique portent une nomenclature triviale qui doit être toujours employée.

Exemple :



Si cela n'est pas le cas et seulement l'hétérocycle qui porte une nomenclature triviale alors on utilise la nomenclature systématique comme suit.

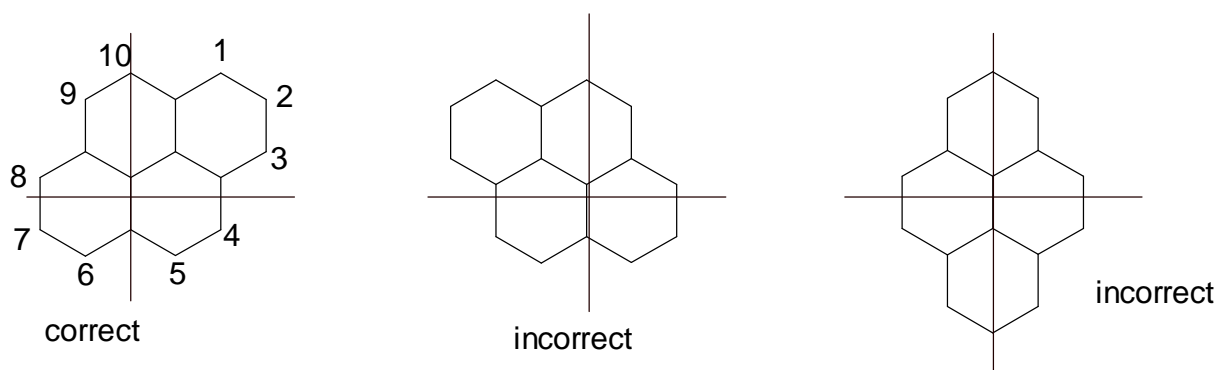


Le système est décomposé en ses éléments ; l'hétérocyclique est le composant de base. Les liaisons entre les atomes du cycle sont désignées par des lettres a, b, c, etc. suivant la numérotation des atomes. La lettre entre crochets [b] indique les atomes communs entre les deux cycles. La lettre doit être dans l'alphabet la plus au devant possible. Le système ne doit pas être nommé benzo[d]furane.

En général dans les systèmes bi-, et polycycliques la numérotation du système total s'effectue indépendamment de la numérotation des composants comme suit :

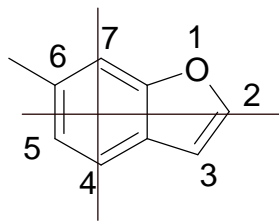
Le système polycyclique est orienté de façon à ce qu'il y est :

- 1-Un maximum de cycles horizontaux dans une ligne
- 2-Un maximum de cycles au-dessus et à droite de la « ligne horizontale ». Si deux ou plus orientations sont possibles, on choisit celle qui a le moins de cycles possibles dans le cadran en bas à gauche.

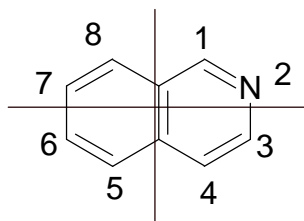


Le système ainsi orienté est numéroté dans le sens des aiguilles d'une montre en commençant par le premier atome qui n'est pas engagé dans une fusion cyclique et qui est le plus à gauche dans le cycle le plus haut à droite (par rapport à la « ligne horizontale »). Les atomes communs à un ou plusieurs cycles sont omis mais les hétéroatomes doivent être numérotés et doivent avoir dans l'orientation du système les numéros les plus bas possibles.

Exemple :

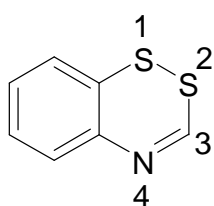


6-méthylbenzo[*b*]furane

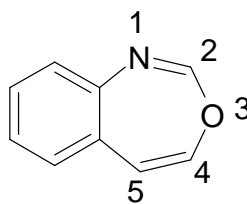


isoquinoléine (benzo[*c*]pyridine)

Si le composé de base ne porte pas de nom trivial permis, alors le système total est numéroté comme indiqué plus haut et la position des hétéroatomes est portée devant le préfixe benzo.

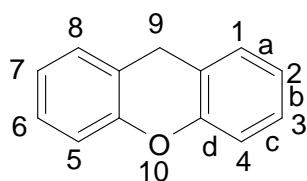


1,2,4-benzodithiazine

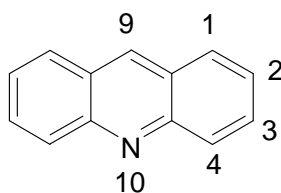


3,1-benzoxazépine

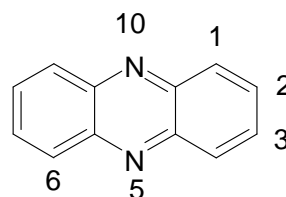
Nomenclature triviale d'hétérocycles



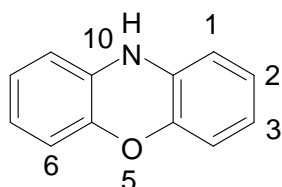
xanthène



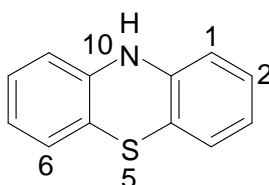
acridine



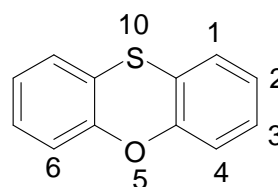
phénazine



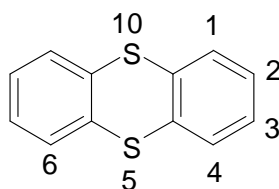
phénoxazine



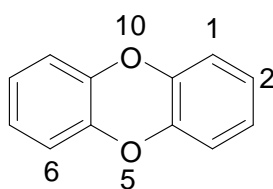
phénothiazine



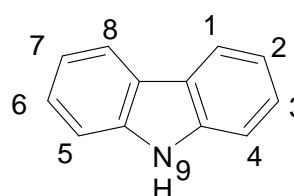
phénoxathiine



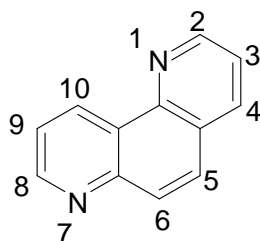
thianthrène



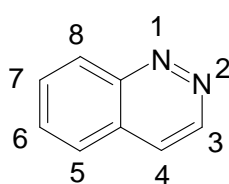
oxanthrène



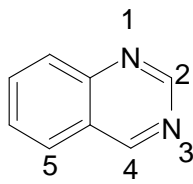
carbazole



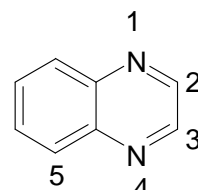
phénanthridine



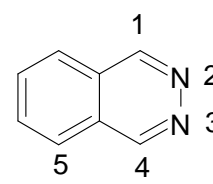
cinnoline



quinazoline



quinoxaline



phtalazine

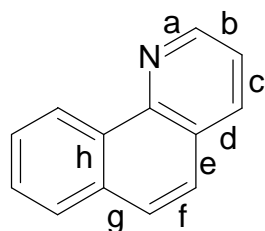
Pour les systèmes bi- et polycycliques avec deux hétérocycles ou plus, la procédure à suivre pour la nomenclature est la suivante :

Tout d'abord il faut déterminer le composant de base. Pour cela on applique les critères suivants :

Le composant de base est :

1- Le plus grand hétérocycle contenant l'atome d'azote et ayant un nom.

Exemple :

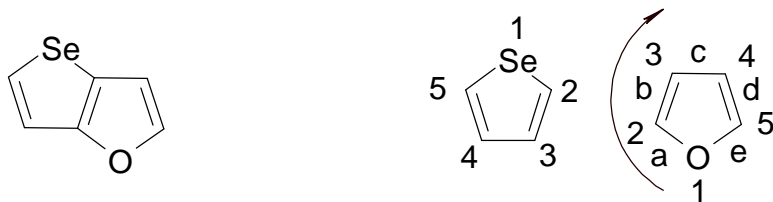


benzo[h]quinoléine

non pas pyrido[2,3-b]naphtalène

2. L'hétérocycle avec l'atome prioritaire (voir le tableau 1) s'il n'y a pas d'atome d'azote.

Exemple :

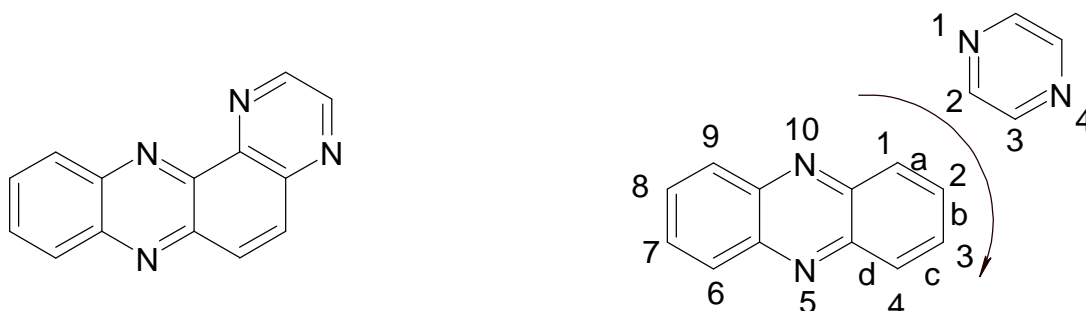


sélénophéno[3,2-*b*]furane non pas furo[3,2-*b*]sélénophène

On écrit 3,2 les numéros de l'hétérocycle sélénophène et non pas 2,3 car c'est la flèche de l'hétérocycle de base (le furane) qui détermine l'ordre et qui est orientée suivant la numérotation du composant de base.

3. L'hétérocycle avec le plus grand nombre de cycles condensés.

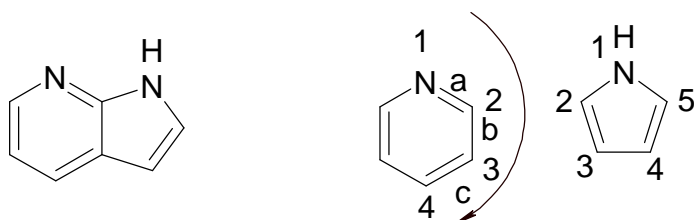
Exemple :



pyrido[2,3-*a*]phénazine non pas quinoxalino[5,6-*b*]quinoxaline

4. Le plus grand hétérocycle

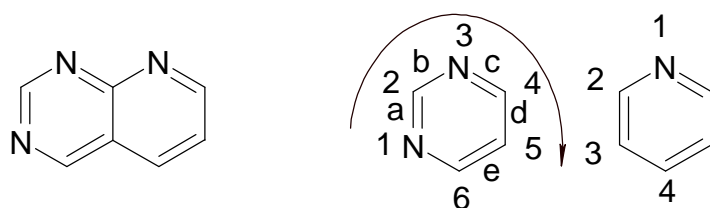
Exemple :



pyrrolo[2,3-*b*]pyridine non pas pyrido[2,3-*b*]pyrrole

5. L'hétérocycle avec le plus grand nombre d'hétéroatomes

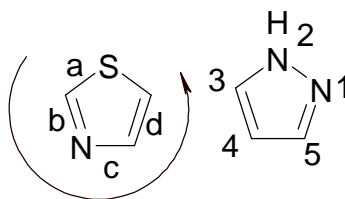
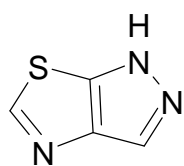
Exemple :



pyrido[2,3-*d*]pyrimidine non pas pyrimido[4,5-*b*]pyridine

6. L'hétérocycle avec le plus grand nombre d'hétéroatomes différents.

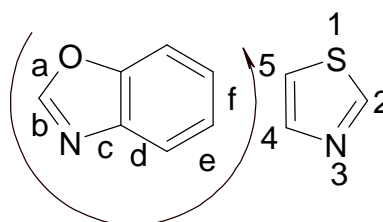
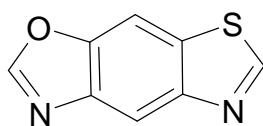
Exemple :



1*H*-pyrazolo[4,3-*d*]thiazole
(non pas 1*H*-thiazolo[5,4-*c*]pyrrazole)

7. L'hétérocycle avec le plus grand nombre d'hétéroatomes prioritaires.

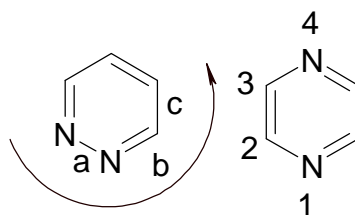
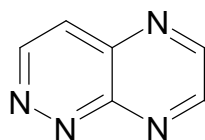
Exemple :



thiazolo[4,5-*f*]benzoxazole
(non pas oxazolo[5,4-*f*]benzothiazole)

8. L'hétérocycle dont la numérotation des hétéroatomes est la plus petite quand le choix a lieu entre deux hétérocycles de même grandeur avec le même nombre et genre d'hétéroatomes.

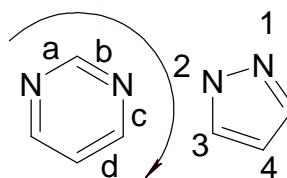
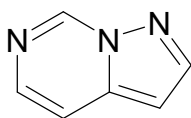
Exemple :



pyrazino[2,3-*c*]pyridazine
(non pas pyridazino[3,4-*b*]pyrazine)

9. Hétéroatomes noués ou communs

Exemple :



pyrazolo[2,3-*c*]pyrimidine

10. Numérotation

a) Les atomes de carbone noués ou communs aux cycles sont numérotés comme suit :



thiéno[3,2-*d*]oxazole

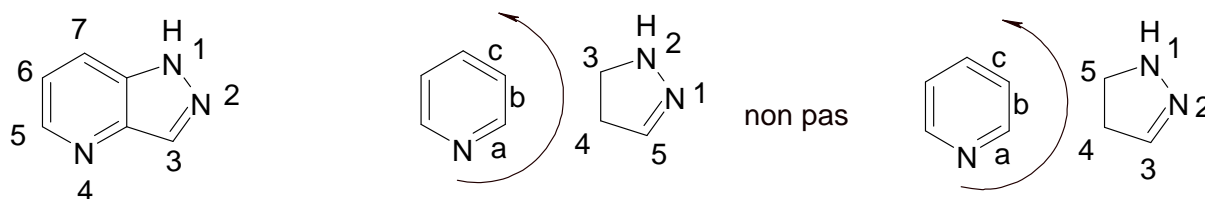
b) Les hétéroatomes noués ou communs sont numérotés sans « a »



imidazo[1,2-*c*]pyrimidine

c) L'atome d'hydrogène NH du pyrrole, du pyrazole et d'imidazole doit avoir le nombre le plus petit possible.

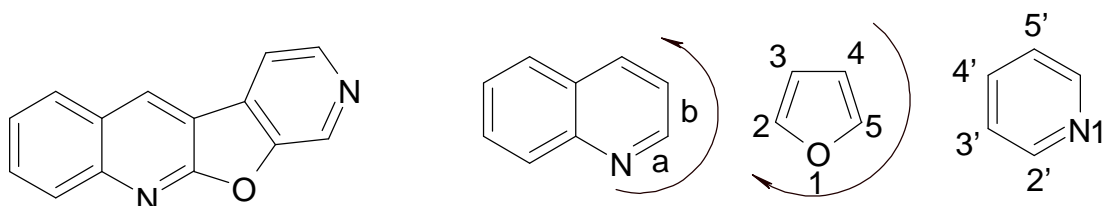
Exemple :



1*H*-pyrazolo[4,3-*b*]pyridine

la numérotation du système total est indépendante des composants

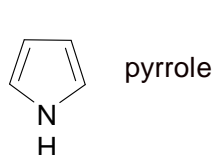
d) Lors de trois condensations la liaison commune sera numérotée comme suit :



pyrido[4',3':4,5]furo[2,3-*b*]quinoléine

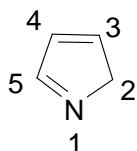
Lorsque plusieurs isomères ont pour différence entre eux la position d'un hydrogène dans le cycle celle-ci est indiquée par un « *H* » majuscule en italique précédé de la position la plus petite possible de l'atome auquel il est lié.

Exemple :

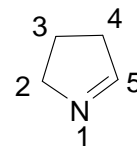


pyrrole

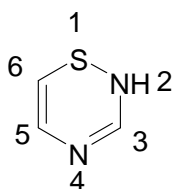
pyrrole implique la position 1 de H



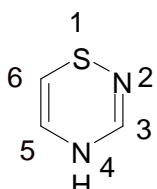
2H-pyrrole (non pas 5H)



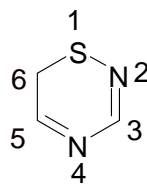
3,4-dihydro-2H-pyrrole



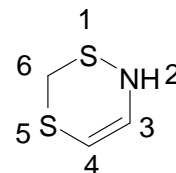
2H-1,2,4-thiadiazine



4H-1,2,4-thiadiazine

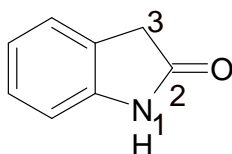


6H-1,2,4-thiadiazine

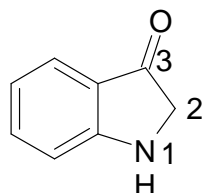


2H-1,5,2-dithiazine

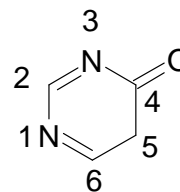
Les composés hétérocycliques dans lesquels un atome de carbone d'un cycle est lié à un groupement cétone sont nommés comme suit :



indol-2(3H)-one



indol-3(2H)-one



pyrimidin-4(5H)-one

3.2. Nomenclature de remplacement

Systeme monocyclique

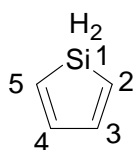
Le genre de l'hétéroatome est désigné par un préfixe comme suit :

O : oxa, S : thia, Se : séléna, Te : téllura, N : aza, P : phospho, As : arsa, Sb : stiba, Bi : bisma, Si : sila, Ge : germa, Sn : stanna etc.

Vu que les préfixes se terminent par « a » on appelle aussi cette nomenclature « a » nomenclature.

La position et le préfixe pour chaque hétéroatome sont écrits devant le nom de l'hydrocarbure correspondant. Ce dernier est dérivé du système hétérocyclique dans lequel chaque hétéroatome est remplacé ou substitué par CH₂, CH ou C.

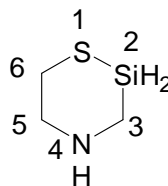
Exemple :



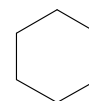
silacyclopenta-2,4-diène



cyclopentadiène



1-thia-4-aza-2-silacyclohexane



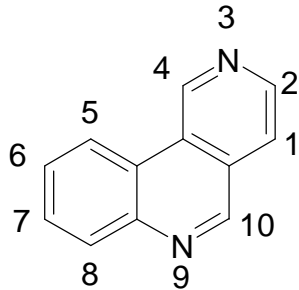
cyclohexane

Ces deux exemples peuvent être aussi nommés d'après la nomenclature de Hantzsch-Widman silol et 1,4,2-thiazasilane

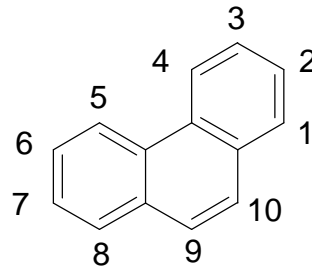
Système bi-et polycyclique

La position et le préfixe des hétéroatomes sont de même écrits devant le nom de l'hétérocycle mais suivant la numérotation de l'hydrocarbure correspondant.

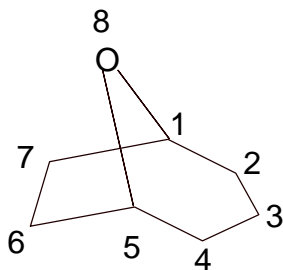
Exemple :



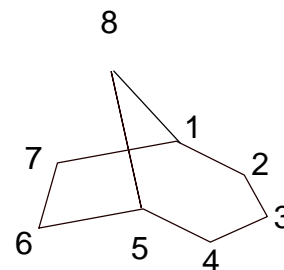
3,9-diazaphénanthrène



phénanthrène

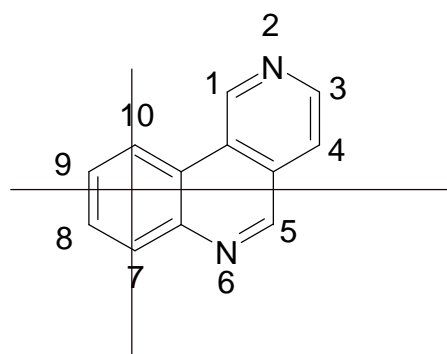


8-oxabicyclo[3.2.1]octane



bicyclo[3.2.1]octane

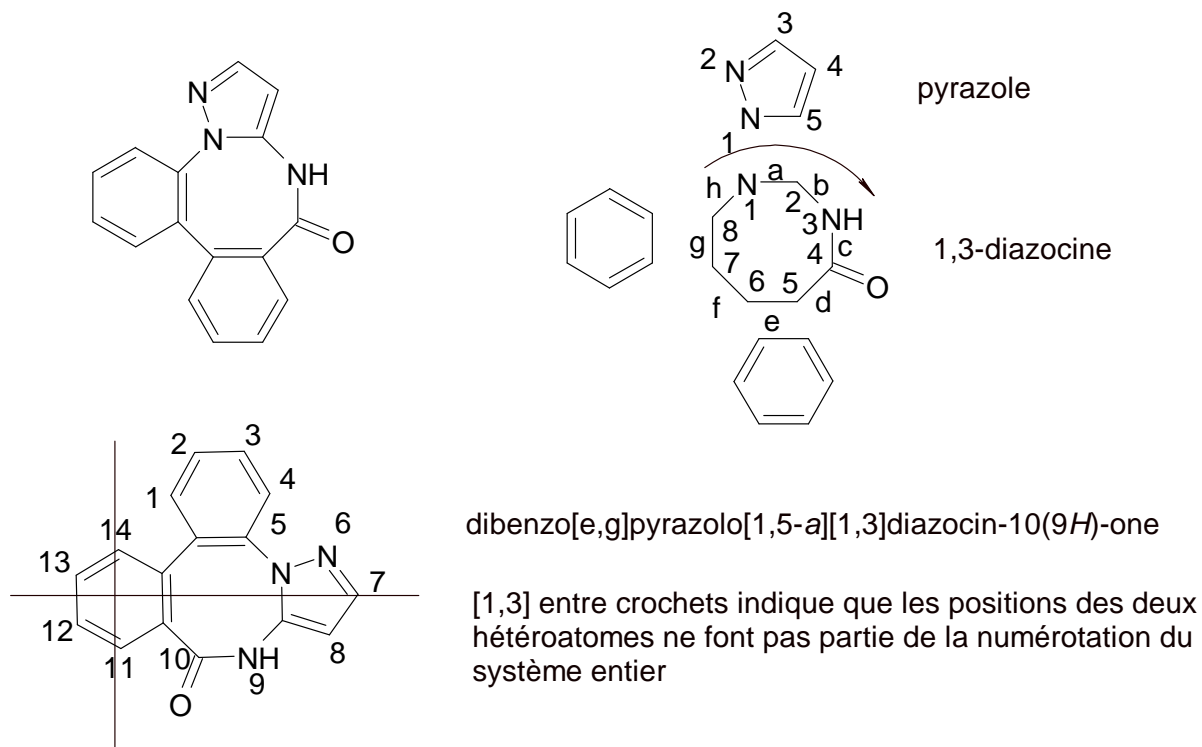
La nomenclature de Hantzsch-Widman est applicable seulement pour le 1^{er} exemple. Cependant avec une autre numérotation qui lui est propre



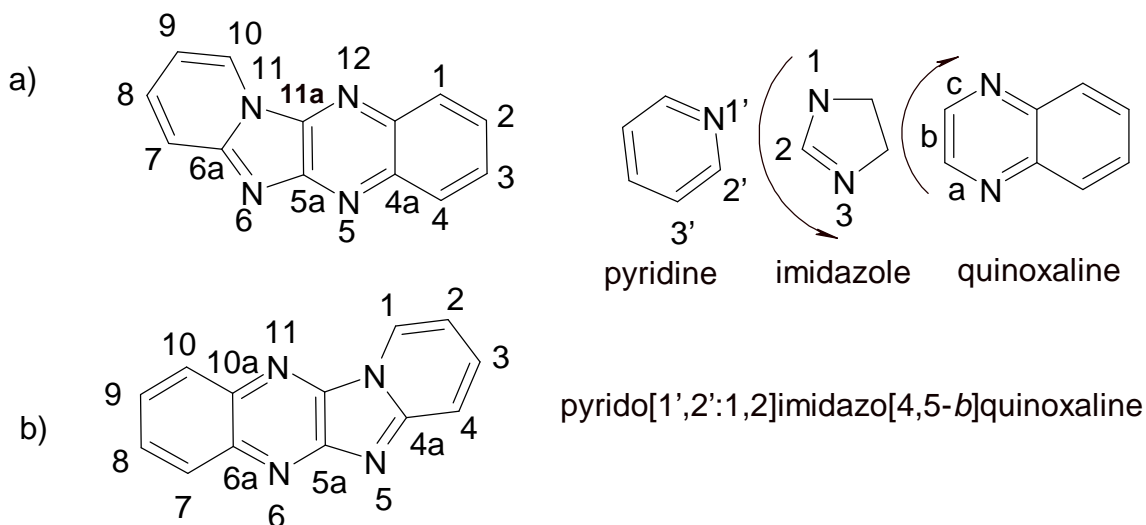
pyrido[4,3-*c*]quinoléine

Exemple complexes de nomenclature systématique :

1)



2)



Pour l'orientation dans le système de coordonnées il faut que les atomes de carbone qui sont noués ou en commun aux deux cycles ou plus aient la numérotation la plus basse possible. Orientation b) correcte a) fausse ; 10a < 11a.

3.3. Succession des éléments de la nomenclature

Après avoir défini le sens de la numérotation on écrit dans l'ordre :

a) Les différents substituants précédés de leur position et d'un tiret, en respectant l'ordre alphabétique de leur première lettre.

b) Les liaisons saturées, dihydro-, tétrahydro-, etc. précédées des positions des atomes et d'un tiret.

c) Les atomes « saturés » de l'hétérocycle secondaire désignés par un *H* en italique et leurs positions, si cela permet d'apporter une précision utile. Dans certaines structures la position de cette saturation n'est pas nécessaire s'il n'existe aucune autre possibilité d'isomérisation. Enfin la dénomination de la structure en indiquant dans l'ordre.

1/ Le nom de l'hétérocycle secondaire en remplaçant le « e » terminal par « o » sauf exception (thiéno pour thiophène, furo pour furane, pyrido pour pyridine, imidazo pour imidazole ...). L'indication de la position des hétéroatomes dans l'hétérocycle secondaire peut être nécessaire dans la mesure où l'hétérocycle ne présente pas de nom trivial qui définit sa structure. Dans ce cas on place entre crochets la numérotation des hétéroatomes selon les règles indiquées précédemment, l'hétérocycle étant considéré hors du système entier. Ces crochets sont disposés devant le nom de l'hétérocycle.

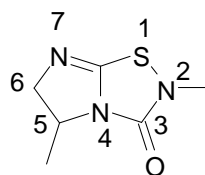
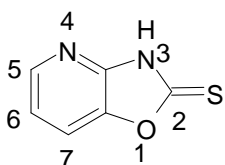
2/ Puis encore entre crochets, les positions des atomes communs aux deux hétérocycles en prenant comme numérotation celle de l'hétérocycle « secondaire » comme s'il n'appartenait pas au système bicyclique et en tournant autour de ce cycle de telle sorte que les chiffres retenus soient les plus faibles possibles, si plusieurs possibilités existent. Ils sont écrits dans l'ordre donné par la rotation autour de l'hétérocycle parent considéré hors du système bicyclique, c'est-à-dire selon l'ordre de ses côtés a,b,c,d,... Après un tiret, on indique la lettre correspondant au côté de l'hétérocycle de base qui forme la liaison commune entre les deux cycles dans le sens de sa numérotation.

3/ Le nom de l'hétérocycle principal ou de base qui peut être précédé, s'il n'est trivial, des positions des hétéroatomes selon leur ordre de présence.

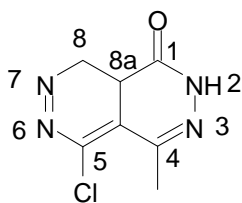
Dans la mesure où les hétéroatomes ont la même numérotation que dans l'hétérocycle fondamental, aucun crochet n'est nécessaire. Dans le cas contraire, ils sont présents.

Enfin sont ajoutées, séparées par un tiret, la ou les positions des fonctions C=O (one), C=S (thione) et C=NH (imine), présentes dans le système hétérocyclique précédées si nécessaire de la position des atomes saturés (1*H*, 2*H*,...).

Exemple :



oxazolo[4,5-*b*]pyridine-2(3*H*)-thione 2,5-diméthyl-5,6-dihydroimidazo[1,2-*d*]1,2,4-thiadiazol-3(2*H*)-one



5-chloro-4-méthyl-8,8a-dihydropyridazino[4,5-*d*]pyridazin-1(2*H*)-one