

# Chapitre I: Nomenclature

## Introduction

La chimie hétérocyclique est présente dans tous les domaines industriels, et pourtant peu d'ouvrages français lui sont consacrés.

En chimie organique, la classification des molécules est basée sur le nombre et la diversité des atomes qui les composent, mais aussi sur les différents types de liaisons qui constituent leur structure.

Dans le cas où les atomes forment une chaîne, les composés correspondants sont dits acycliques. Au contraire, si l'enchaînement des atomes forme un cycle, on dira qu'il s'agit de composés cycliques. Si le cycle est entièrement composé d'atomes de carbone, il s'agit de carbocycle. D'une manière générale, si le cycle est entièrement constitué d'un seul type d'atome, carbone ou autre, on ajoute le préfixe iso, composés isocycliques.

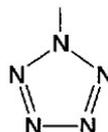
Un cycle qui est constitué d'au moins deux types d'atomes est un hétérocycle. Il existe deux groupes d'hétérocycles : ceux qui contiennent un ou des atomes de carbone liés à un ou plusieurs autres éléments comme l'oxygène, le soufre, l'azote... appelés hétéroéléments ou hétéroatomes et qui sont les composés hétérocycliques organiques, et ceux qui ne contiennent pas d'atome de carbone et qui sont les hétérocycles inorganiques ou minéraux.

**Composé acyclique:**  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$

**Composés cycliques:**

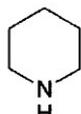


carbocycle  
(cyclohexane)



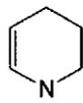
cycle minéral ou inorganique  
(pentazole)

**Composés hétérocycliques organiques**



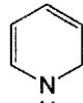
saturé

(pipéridine)



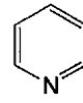
insaturé

(1,2,3,4-tétrahydropyridine)



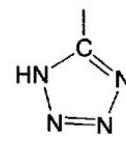
insaturé

(1,2-dihydropyridine)



aromatique

(pyridine)



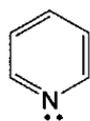
aromatique

(tétrazole)

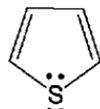
La pipéridine est un hétérocycloalcane, dans la mesure où un atome de carbone d'un cycloalcane, ici le cyclohexane, a été remplacé par un hétéroélément, l'azote.

Cette définition est encore valable si plusieurs hétéroéléments remplacent plusieurs atomes de carbone dans un cycloalcane.

Les hétérocycles aromatiques définis selon la règle empirique de Huckel, polyéniques conjugués, ayant  $4n+2$  électrons  $\pi$  délocalisés dans le cycle ( $n$  égal à 0 ou un nombre entier), comme la pyridine, le thiophène, le pyrrole, le furane, et dont le cycle est inscrit dans un plan (ou proche d'un plan), représente le groupe des hétéroarènes. Cette définition peut être étendue à des composés polycycliques comme l'indole, la quinoléine, l'acridine...



pyridine



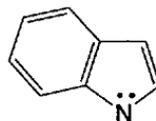
thiophène



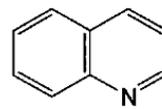
pyrrole



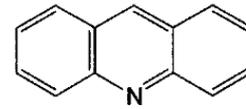
furane



indole



quinoléine



acridine

## I) Règles de nomenclature de Hantzsch-Widman

La nomenclature des hétérocycles est régie par des conventions internationales définies par la commission de l'IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. Elles permettent aux chimistes de tous pays de retrouver la formule d'une molécule à partir de sa dénomination. C'est très utile pour la rédaction de publications de recherche et de dépôt de brevets, à caractère international.

Deux principaux types de règles IUPAC sont utilisées : celles de Hantzsch-Widman et celles dites de remplacement.

Les règles de nomenclature selon Hantzsch-Widman s'appliquent à de nombreux composés et en particulier aux hétérocycles dont le nombre d'atomes du cycle est compris entre trois et dix. Pour les hétérocycles dont le nombre d'atomes cycliques est supérieur à 10, plus rares, une autre nomenclature a été proposée.

Le but de ce chapitre n'est pas de présenter l'ensemble des règles qui régissent la nomenclature des hétérocycles mais d'en extraire les principales, celles qui concernent la partie la plus large de cette chimie.

### 1) Règles concernant la dénomination des hétérocycles : préfixes et suffixes

A chaque hétéroatome est attribué un préfixe. Ces préfixes sont ordonnés selon une convention pour la dénomination d'un hétérocycle. Dans le tableau 1.1 sont indiqués les préfixes et leur ordre relatif (préséances des atomes O > S > Se > N...). Par exemple, un hétérocycle qui possède dans son cycle un atome d'azote et un atome d'oxygène aura un nom dans lequel les préfixes seront, successivement, oxa (O), puis aza (N) car O > N. Pour que le nom soit lu plus facilement, on écrira non pas «oxaaza» mais oxaza, avec élision du « a » terminal du préfixe oxa devant une voyelle.

**Tableau 1.1**

Hétéroéléments	Préfixes	Hétéroéléments	Préfixes
oxygène (O)	oxa	bismuth (Bi)	bisma
soufre (S)	thia	silicium (Si)	sil
sélénium (Se)	selena	germanium (Ge)	germa
azote (N)	aza	étain (Sn)	stanna
phosphore (P)	phospha	plomb (Pb)	plomba
arsenic (As)	arsa	bore (B)	bora
antimoine (Sb)	stiba	mercure (Hg)	mercure

Le nombre de chaînons constituant le cycle est indiqué par deux suffixes, I' un pour les composés insaturés, I' autre pour les composés saturés, voir le tableau 1.2.

**Tableau 1.2**

Nbre de chaînons du cycle	Cycle insaturé	Cycle saturé	
		non azoté	contenant un ou plusieurs N
3	irène, irine (avec 1 N)	irane	iridine
4	ète	étane	étidine
5	ole	olane	olidine
6 (série A)	ine	ane	
6 (série B)	ine	inane	
6 (série C)	inine	inane	
7	épine	épane	
8	ocine	ocane	
9	onine	onane	
10	écine	écane	

Le suffixe du nom d'un cycle à 6 chaînons totalement insaturé comportant plusieurs hétéroéléments dépend de

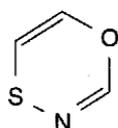
celui qui a le *rang le plus faible* dans l'ordre de présence des hétéroatomes. Selon que cet hétéroatome appartient à l'une des 3 séries A, B ou C, le suffixe est **ine** ou **inine** selon le cas.

**Série A** : O, S, Se, Te, Bi, Hg

**Série B** : N, Si, Ge, Sn, Ph

**Série C** : B, F, Cl, Br, I, P, As, Sb

ex. :



cycle insaturé à 6 atomes, O > S > N et N se situe dans la série B donc OXATHIAZINE

(1,4,3-oxathiazine)

Dans certains cas, les dénominations triviales sont préférées à celles des règles énoncées précédemment. C'est le cas, par exemple, pour le furane (oxole), le pyrrole (azole), la pyridine (azine)...

A ces règles de base, il faut ajouter celles qui sont spécifiques à différents types d'hétérocycles présentes ci-après.

### 2) Monocycles comportant un maximum de doubles liaisons conjuguées

La dénomination d'un cycle à nombre de chaînons définis et comportant le maximum de doubles liaisons conjuguées possibles est celle qui permet de donner la nomenclature des composés de la même famille d'hétérocycles et comportant moins d'insaturations, et jamais l'inverse. Bien entendu, les suffixes du tableau 1.2 s'appliquent toujours.

Exple :



oxirène



thiirène



azète



furane



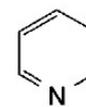
1,3,4-oxadiazole



1,3-thiazole



1,3,5-triazine



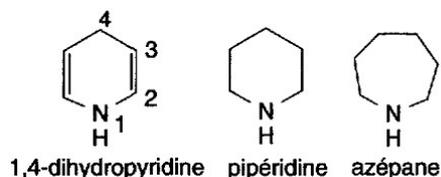
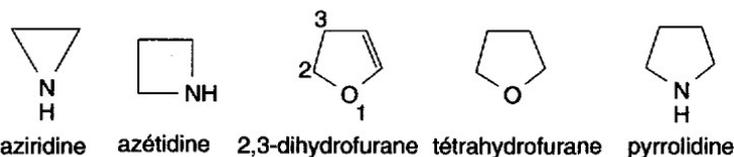
pyridine

### 3) Monocycles partiellement ou totalement saturés comportant un seul hétéroatome

Pour les monocycles saturés, s'il n'existe pas de dénomination triviale, les suffixes du tableau 1.2 sont utilisés.

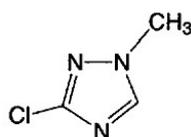
Les monocycles, partiellement saturés, sont nommés en utilisant les préfixes dihydro, tetrahydro... précédés des chiffres indiquant la ou les positions des saturations dans l'ordre de la numérotation des atomes du cycle.

Pour les monocycles à un hétéroatome, la numérotation débute toujours à partir de celui-ci. La rotation autour du cycle est ensuite fonction des positions des groupes substituants. Le sens de rotation est alors celui qui fournit la somme la plus faible des chiffres affectés à ces positions.



4) Monocycles comportant plusieurs hétéroatomes de même nature

Les monocycles comportant plusieurs hétéroatomes de même nature sont nommés en indiquant les positions de chacun d'eux avant les préfixes di-, tri-, tétra-... Les chiffres signalant les positions de ces atomes sont choisis de telle sorte que leur somme dans la dénomination de la molécule soit la plus faible possible.

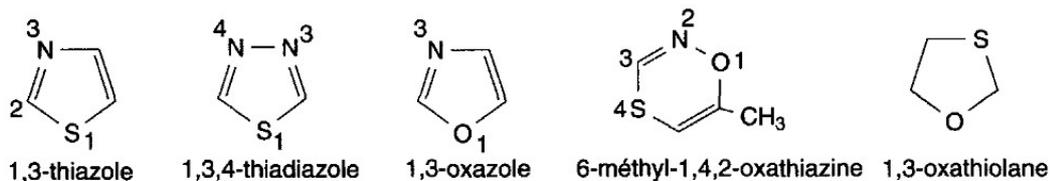


3-chloro-1-méthyl-1,2,4-triazole

**et non** 5-chloro-2-méthyl-1,2,4-triazole

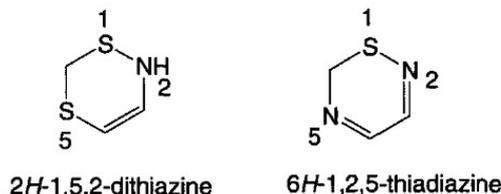
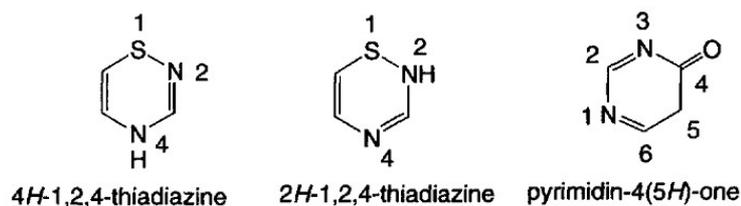
5) Monocycles comportant plusieurs hétéroéléments de natures différentes

Les monocycles comportant plusieurs hétéroéléments de nature différente sont nommés en fonction de la présence des préfixes de chaque hétéroélément et du nombre de chacun d'entre eux. La position 1 revient à celui qui a la présence supérieure par rapport aux autres (O > S > N...)



Position d'un hydrogène pour certains isomères structuraux

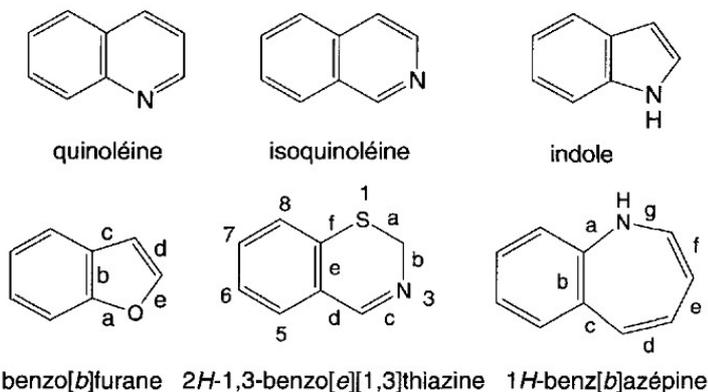
Lorsque plusieurs isomères ont pour différence entre eux la position d'un hydrogène dans le cycle, celle-ci est indiquée par un « H » en italique précède de la position de l'atome auquel il est lié, celle-ci étant la plus faible si plusieurs possibilités existent.



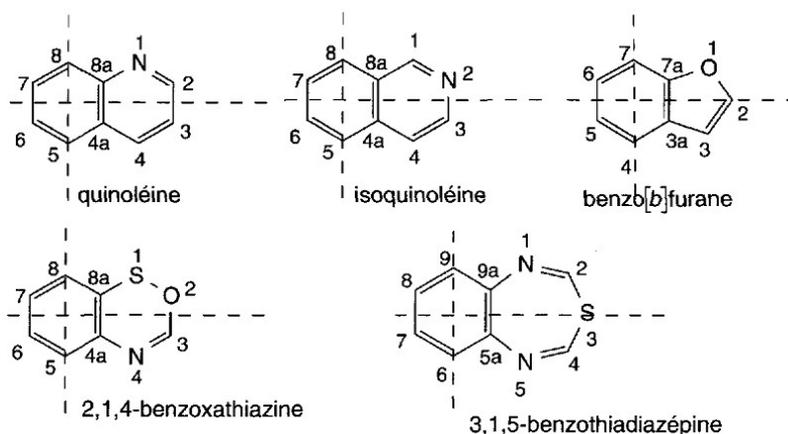
6) Système bicyclique : hétérocycle accolé à un cycle benzénique

Dans la plupart des cas, ces composés possèdent des noms triviaux (quinoléine, iso-quinoléine, indole...). Pour les autres composés, le nom de l'hétérocycle est précédé du préfixe « benzo » (avec élision du « o » devant une voyelle) suivi d'une lettre entre crochet qui désigne la liaison commune aux deux cycles définis à partir de l'hétérocycle. Pour un système ne comportant qu'un hétéroatome, chaque liaison de l'hétérocycle est alors désignée par une lettre en partant de « a » pour la liaison hétéroatome-carbone, la plus proche du cycle benzénique. Pour un système bicyclique comportant un hétérocycle à plusieurs hétéroéléments, le sens de rotation autour de cet hétérocycle est fixé par les règles déjà énoncées faisant intervenir les présences des hétéroatomes ; les cotes de l'hétérocycle a, b, c... s'en déduisent.

La numérotation des atomes est ensuite définie par la méthode conventionnelle indiquée ci-après.



- a) Le système est dessiné selon les dispositions suivantes : l'hétérocycle est à droite du cycle benzénique, et l'hétéroatome est situé, si possible, vers le haut de la représentation. Il est alors projeté sur deux axes perpendiculaires de telle sorte que le maximum de cycles (2 en occurrence) soit sur l'axe XX' et aussi qu'un maximum de cycles soient dans la partie supérieure droite de la découpe.



(l'indication de la liaison commune dans ces deux derniers cas n'est pas nécessaire puisqu'il n'existe qu'une seule possibilité pour celle-ci, en raison des hétérocycles impliqués)

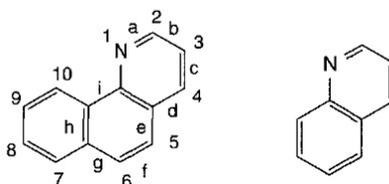
- b) La numérotation débute, dans ces conditions, par l'atome présent (carbone ou hétéroélément) dans la partie hétérocyclique qui se trouve en haut à droite (sans respecter l'ordre selon lequel on débuté par l'hétéroélément (ex. : isoquinoléines).  
 Lorsqu'il existe plusieurs possibilités de numérotation, on choisit celle dont la somme des chiffres intervenant dans la dénomination du système est la plus faible, et la lettre la plus faible pour indiquer la liaison commune aux deux cycles. Cela est vrai aussi pour les systèmes polycycliques comportant plus de deux hétérocycles accolés.  
 Par ailleurs, les numérotations à retenir pour les hétéroéléments sont celles dont la somme est la plus faible, en respectant les règles de préséances.
- b) Les atomes à la jonction des deux cycles ne sont pas numérotés sauf s'il s'agit d'un hétéroatome. Lorsqu'il s'agit de carbones, cas le plus classique, on peut, lorsque cela est utile, leur donner le même chiffre que l'atome cyclique le plus proche de valeur inférieure dans le sens de rotation, et ajouter un « a » pour les différencier.
- 7) Composés formés de plusieurs hétérocycles accolés  
 Ces molécules qui sont souvent complexes nécessitent l'usage de nombreuses règles particulières. D'abord il faut définir la structure qui sera considérée comme la base de la construction moléculaire. Elle sera précédée du préfixe qui désigne l'hétérocycle « secondaire » dont quelques-unes sont indiquées dans le tableau 1.3

**Tableau 1.3**

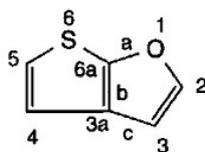
Hétérocycle	Préfixe
pyrrole	pyrrolo
furane	furo
thiophène	thièno
imidazole	imidazo
pyridine	pyrido
quinoléine	quino
isoquinoléine	isoquino

Pour choisir l'hétérocycle prioritaire pour la dénomination de la molécule, des éléments suivants seront considérés pas à pas par ordre d'importance décroissant:

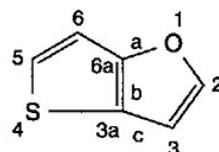
- a) La structure possède-t-elle un cycle azote ou un système polycyclique à nom trivial ?



b) Dans le cas contraire, la structure possède-t-elle un cycle dont l'hétéroélément n'est pas l'azote, mais qui a la préséance la plus haute dans le tableau des hétéroéléments ?

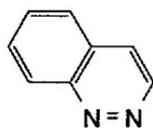


thièno[2,3-*b*]furane

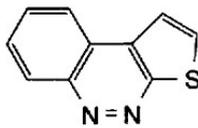


thièno[3,2-*b*]furane

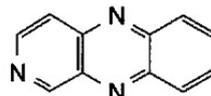
c) Dans le cas contraire, la structure possède-t-elle un système polycyclique (le plus grand possible) qui a une dénomination triviale?



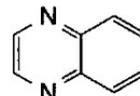
cinnoline



thièno[2,3-*c*]cinnoline

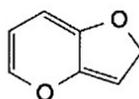


pyrido[3,4-*b*]quinoxaline



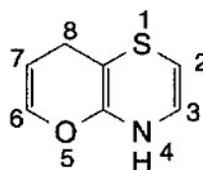
quinoxaline

d) Dans le cas contraire, la structure possède-t-elle un hétérocycle ayant plus de chaînons que l'autre, dans la mesure où l'hétéroélément intervenant dans chacun d'eux est de même nature ?



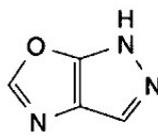
2*H*-furo[3,2-*b*]pyrane

e) Dans le cas contraire, la structure possède-t-elle un hétérocycle qui a plus d'hétéroéléments que l'autre ?



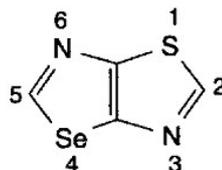
8-*H*-pyrano[3,2-*b*]1,4-thiazine

f) Dans le cas contraire, la structure possède-t-elle un hétérocycle qui a plus d'hétéroéléments de natures différentes que l'autre ?



1*H*-pyrazolo[4,3-*d*]oxazole

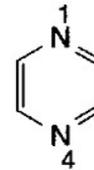
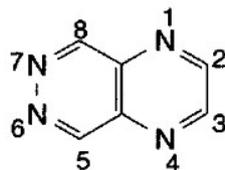
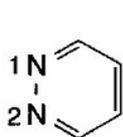
g) Dans le cas contraire, la structure possède-t-elle un hétérocycle qui a plus d'hétéroéléments a plus fortes préséances que l'autre ?



rappel : S>Se>N

[1,3]sélénazolo[5,4-*d*]1,3-thiazole

h) Dans le cas contraire, la structure possède-t-elle un hétérocycle dont la somme des numérotations des hétéroatomes est inférieure à celle de l'autre hétérocycle (pris séparément) ?



#### 8) Succession des éléments de la nomenclature

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

- les différents substituants précédés de leur position et d'un tiret, en respectant l'ordre alphabétique de leur première lettre ;
- les liaisons saturées, dihydro, tetrahydro... précédées des positions des atomes concernés et d'un tiret ;
- 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 ;
- la ou les positions des fonctions oxo, thioxo, imino... comprises dans la structure cyclique, bicyclique..., n'appartenant pas à l'hétérocycle principal et enfin, la dénomination de la structure en indiquant, dans l'ordre :

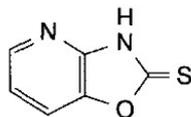
- le nom de l'hétérocycle secondaire en remplaçant le « e » terminal par « o » sauf exceptions (thieno pour thiophène, furo pour furane, pyrido pour pyridine... voir le tableau 1.3). L'indication de la position des hétéroéléments dans celui-ci peut être nécessaire dans la mesure où l'hétérocycle ne possède 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 bicyclique. Ces crochets sont disposés devant le nom de l'hétérocycle ;
- 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, 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 cotés a, b, c, d...

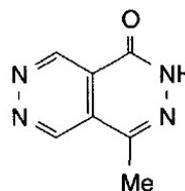
Après un tiret, on indique la lettre correspondant au côté de l'hétérocycle principal qui forme la liaison commune entre les deux cycles, dans le sens de sa numérotation.

- le nom de l'hétérocycle principal qui peut être précédé, s'il n'est pas trivial, des positions des hétéroéléments selon leur ordre de préséance. 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 doivent être présents.

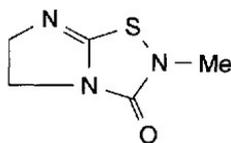
Enfin sont ajoutée(s), séparée(s) par un tiret, la ou les positions des fonctions C=O, C=S... présentes, dans l'hétérocycle principal, précédée(s), si nécessaire, de la position des atomes saturés (1 H, 2H...).



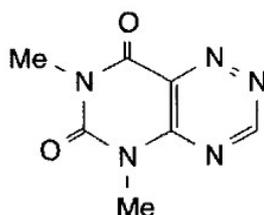
oxazolo[4,5-*b*]pyridine-2(3*H*)thione



4-méthyl-pyridazino[4,5-*d*]pyridazin-1(2*H*)-one



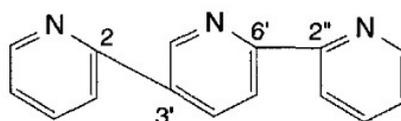
2-méthyl-2,3,5,6-tétrahydroimidazo[1,2-*d*]1,2,4-thiadiazol-3-one



5,7-diméthyl-pyrimido[4,5-*e*]1,2,4-triazine-6,8-dione

### 9) Hétérocycles liés entre eux

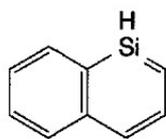
Quand plusieurs hétérocycles de même nature sont liés entre eux par une ou des liaisons, le système hétérocyclique est nommé en indiquant d'abord les numérotations des atomes qui forment les liaisons entre hétérocycles. La numérotation du premier hétérocycle est en chiffres normaux, celle du second en chiffres primes, le troisième en chiffres doublement primes, etc. Ensuite, on indique le nombre d'hétérocycles qui sont liés, par le préfixe bi, ter, quater, etc. selon le cas suivant :



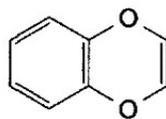
2,3':6',2''-terpyridine

## II Nomenclature de remplacement ou « a » nomenclature

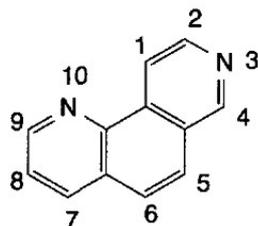
Dans cette nomenclature, on considère que l'hétérocycle est formé par remplacement par un ou plusieurs hétéroéléments d'un ou plusieurs atomes de carbone d'un système cyclique carbone. Devant le nom du cycle carbone, on écrit d'abord le préfixe ou les préfixes correspondants aux hétéroatomes figurant dans l'hétérocycle selon les présences déjà indiquées, et la position ou les positions respectives de l'hétéroélément ou des hétéroéléments suivie(s) d'un tiret.



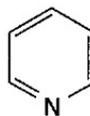
1-silanaphthalène



1,4-dioxanaphthalène



3,10-diazaphénanthrène



azabenzène (nom trivial : pyridine)

### III Nomenclature spécifique semi-systématique ou semi-triviale

Pour de nombreux composés naturels découverts bien avant la publication des règles de l'IUPAC, des nomenclatures spécifiques restent souvent en usage (nomenclature triviale). C'est le cas pour certaines structures (pyrrole, pyridine, quinoléine...) et des produits naturels dont un grand nombre d'alcaloïdes (morphine, cocaïne...). Certaines nomenclatures sont dites semi-systématiques ou semi-triviales dans la mesure où une partie du nom fait référence à un suffixe systématique : pyrrolidine, morphinane, tropane, tropano/, tropinone.

Il faut toutefois faire une distinction entre les hétérocycles dits classiques à noms triviaux dont les dérivés suivent la numérotation systématique (ex. : pyrrole, pyridine), les plus nombreux, et certains composés naturels comme une partie des alcaloïdes qui possèdent la leur, non systématique, parfois établie sur les étapes de leur biosynthèse.