

同样地, CSe 和 CTe 的配合物也已检定出来^{15c}。

8.8 氰化物及其它碳氮化合物

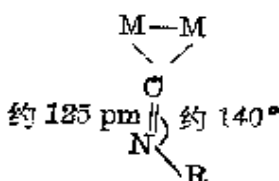
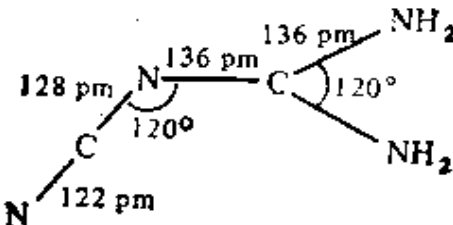
含有 CN 基的化合物的化学是广泛和多种多样的, 表 8.8 中列出了将要讨论的化合物的类型, 其中也总结了一些基本的结构信息。名称“氰化物”, “氰”等等是指形成深蓝色色素的性质, 例如与铁盐形成普鲁士蓝(希腊语 *κύανος*, *cyanos*, 深蓝)。

与含有 CN 基化合物的化学密切相关的一个有用题目是拟卤素的概念, 它是在 1925 年从某些结合紧密的、一价的基团如 CN, OCN, SCN, SeCN(以及 N₃ 等)中引出的术语。这些基团能够形成阴离子 X⁻, 氢酸 HX, 有时形成中性分子 X₂, XY 等。CN⁻ 是 O₂²⁻(§ 8.4) 和几个值得注意的配位体如 CO, N₂ 及 NO⁺ 的等电子体, 认识到这点也是有用的。与此类似, 氰酸根 OCN⁻ 与 CO₂, N₃⁻, 雷酸根 (CNO⁻) 等等也是等电子体。

氰, (CN)₂, 是无色有毒气体(象 HCN), 熔点 -27.9°C, 沸点

^{15c} G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, and L. J. Wright, Carbonyl, thiocarbonyl, selenocarbonyl, and tellurocarbonyl complexes derived from a dichlorocarbene complex of osmium, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1206~7 (1981). J. -P. Battioni, D. Mansuy, and J. -O. Chottard, A new route to selenocarbonyl-transition-metal complexes, *Inorg. Chem.* **19**, 791~792 (1980).

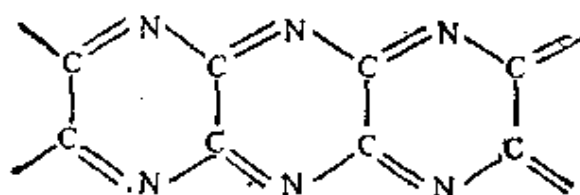
表 8.8 含有 CN-基的某些化合物

命 名	习惯式	$r(\text{C}-\text{N})/\text{pm}$	注 释(a)
氰	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	115	线型; $r(\text{C}-\text{C})$ 138 pm (短)
仲氰	$(\text{CN})_2$		无挥发性聚合物, 见正文
氢氰酸	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	115.6	线型; $r(\text{C}-\text{H})$ 106.5 pm
氰根	$(\text{C}\equiv\text{N})^-$	116	在 MCN 中“自由转动”时 r 有效 192 pm
氰化物	$\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$	115.8	线型: $r(\text{C}-\text{O})$ 146.0 pm
(腈)	$(\text{R}-\text{C}\equiv\text{N})$		(对于 MeCN)
异氰化物	$\text{R}-\text{N}=\text{O}$	116.7	线型, $r(\text{H}_3\text{C}-\text{N})$ 142.6 pm (对 MeNO), 配位的异氰化物是 略略弯曲的, 如 $[\text{M}(\leftarrow\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)_6]$, 角 ONC 173°, $r(\text{C}=\text{N})$ 117.6 pm; 桥式模型也已知, 如:
			
氰卤化物	$\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$	116	线型
(卤素氰化物)			
氨基氰	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	115	线型 NCN: $r(\text{C}-\text{NH}_2)$ 131 pm
双氰胺	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$	122~136	
脲化合物	$\{-\text{C}(\text{X})=\text{N}-\}_3$	134	环状三聚物, X=卤素、OH、 NH ₂
氰酸根	$[\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}]^-$	约 121	线型
异氰酸酯	$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	120	线型 NCO, $\angle\text{RNC}\sim 126^\circ$
雷酸根离子	$\text{>O}-\text{N}-\text{O}^-$	109	线型; AgONO 的另一种形式, $r(\text{O}-\text{N})$ 113 pm
硫氰酸根	$(\text{S}-\text{C}\equiv\text{N})^-$	115	线型

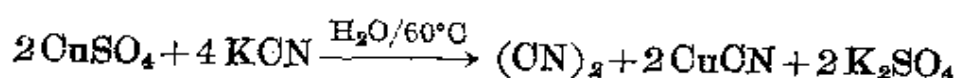
(续表)

命 名	习惯式	$r(\text{C}-\text{N})/\text{pm}$	注 释
硫氰酸盐	$\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	116	线型 NCS, 在 MeSCN 中, $\angle\text{RSC}100^\circ$
	$(\text{M}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N})$		$\angle\text{MSC}$ 可变 ($80\sim107^\circ$)
异硫氰酸盐	$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	133	线型 NCS; 在 HNCS 中, $\angle\text{HNC}135^\circ$, $\angle\text{MNC}$ 可变 ($111\sim180^\circ$)
硒代氰酸根	$(\text{Se}-\text{C}\equiv\text{N})^-$	约 112	线型 NCS _{Se}

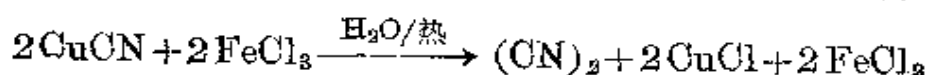
(a) 有几个基团在金属配合物中也能作为桥式配体, 如 $-\text{ON}-$, >NCO , $-\text{SON}-$, $-\text{CN}-$ 等。
 -21.2°C (参见 Cl_2 , Br_2)。纯时具有相当高的热稳定性 (800°C), 但痕量杂质一般能于 $300\sim500^\circ\text{C}$ 促使它聚合成顺氰(多聚氰), 一种深色固体, 也许具有缩合多环结构:



此聚合物于 800°C 以上转化为 $(\text{CN})_2$, 850°C 成 CN 自由基。 $(\text{CN})_2$ 可借 CN^- 用 Cu^{II} 水溶液和缓氧化制得 80% 的产率。此反应是复杂的, 但可理想化为:

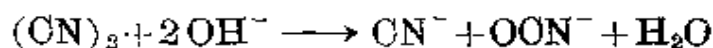


反应中也形成 CO_2 (20%), 可将气体产物通过固体碳酸钠以除去, 副产物 CuCN 进一步用 Fe^{III} 的热水溶液氧化完成下列转化:



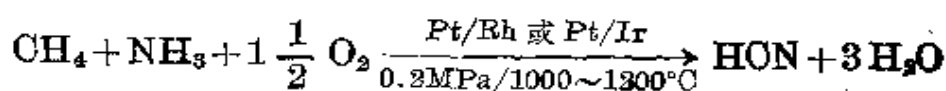
工业上现在由 HCN 与 O_2 (在银催化剂上)、或用 Cl_2 (在活性炭上) 或 NO_2 (在 CaO 玻璃片上) 直接气相氧化制备。 $(\text{CN})_2$ 在 H_2O , EtOH 和 Et_2O 中比较稳定, 但在溶液中缓慢分解给出 HCN ,

HNCO , $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ 和 $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ (草酰胺)。碱性溶液中产生 CN^- 和 $(\text{OCN})^-$ (见卤素)。

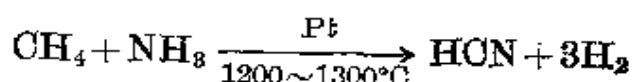


氰氢酸, 熔点 -13.4°C , 沸点 25.6°C , 是极毒化合物, 具有非常高的介电常数 (§ 3.5.1), 可溶于 H_2O , EtOH 和 Et_2O 中。在水溶液中是一种比 HF 还弱的酸, 电离常数 K_a 为 2.1×10^{-9} 。以前, 它是通过 NaCN 或 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 的酸化生产的, 但最现代的催化反应是基于 CH_4 和 NH_3 的直接反应, 如^{15d}:

Andrussow 过程:



Degussa 过程:



两种过程都是用快速流动体系并对气体产物骤然冷却; 产率可达 90%。值得正视的是现在这种极毒的化合物在美国的产量接近 300000 吨/年 (1980 年), 而世界产量超过 500000 吨/年。其中, 60% 用于制造甲基丙烯酸酯 ($\text{HCN} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow$ 丙酮合氰化氢 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 丙烯酰胺硫酸盐 $\xrightarrow{\text{MeOH}}$ 甲基丙烯酸甲酯); 与 15 年前相比, 这代表着一个重要的改变, 那时 51% 的 HCN 用于制造丙烯腈 (加 C_2H_2), 仅 18% 用于甲基丙烯酸酯。现在 HCN 也用于制造 $(\text{ClCN})_3$ (15%), NaCN (10%), 螯合剂 (10%), 六氰基高铁酸盐等。

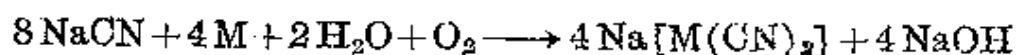
正如上述特别提到的, $\text{CN}^-(\text{aq})$ 是比较易于氧化为 $(\text{CN})_2$ 或 OCN^- 的, 从自由能数据计算所得的 E° 值为 (§ 11.3.4)

^{15d} Ref. 4, Vol. 7 (1979), Cyanides (including HCN , M^+CN , and M^+CN^-), pp. 307~19; Cyanamides (including CoN_2CN , H_2NCN , dicyandiamide, and melamine), pp. 291~306.

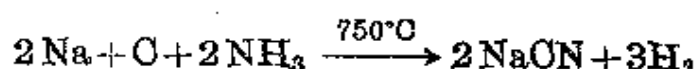


用强有力的还原剂如 Pd/H₂ 在 140°C 也能将 HCN 还原为 MeNH₂。

碱金属氰化物 MCN 由 HCN 直接中和产生，它们结晶成 NaCl 型结构 (M=Na, K, Rb) 或 CsCl 结构 (M=Cs, Tl)，这与 CN⁻ 基能自由转动相一致。有效半径约为 190 pm，介于 Cl⁻ 和 Br⁻ 的有效半径之间。低温下由于 CN⁻ 离子成直线排列的结果，晶体结构转化为低对称性的。LiCN 则不同，它具有疏松堆积的 4-配位排列，这解释了它的低密度 (1.025 g·cm⁻³) 和异常低的熔点 (160°C，对比 NaCN 564°C)。碱金属氰化物的世界产量 1977 年约是 113000 吨。NaCN 易于和 Ag 以及 Au 在温和氧化条件下形成配合物，故大量用于从低品位矿物中提取这些金属 (1888 年由 R. W. Forrest, W. Forrest 和 J. S. McArthur 首次提出专利)。



直到 20 世纪 60 年代，HCN 被广泛使用时，NaCN 才通过 Castner 过程由氨基钠和氨基氰钠制得：

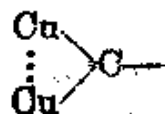


CN⁻ 离子既能作为单齿配位基也能作为双齿配位基¹⁶。因为 C 和 N 有类似的电子密度，一般不可能从 X-射线数据上判别在单齿配合物中是 C 还是 N 为配位原子，但是在那些已被中子衍射确定的情况下，总是发现 C 为配位原子 (正如在 CO 中的情况一样)。CN⁻ 常常作为桥式配位体—CN—，例如，在 AgCN 和 AuCN

¹⁶ A. G. SHARPE, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, 1976, 302 pp.

中(两者都是无限的线型链状聚合物), 以及普鲁士蓝型化合物中 (§ 25.3.4)。配位的 $M-CN$ 基也有进一步用 N 原子上的孤对电子形成给予体-接受体键的倾向, 这可以用 BF_3 与四氰基镍酸盐及六氰基高铁酸盐的单核配合物如 $K_2[Ni(CN \cdot BF_3)_4]$ 和 $K_4[(CN \cdot BF_3)_6]$ 来说明。

配合物 $CuCN \cdot NH_3$ 提供了 CN 以 C 原子作为桥式配位体的唯一例子, 就象通常在 $\mu-CO$ 配合物 (§ 8.9.1) 中存在的模式一样; 确实, 这种配合物是独特的, 它以三齿 CN 基为特征, 通过



$N-Cu$ 基与金属原子结合成平面网, 如图 8.18 所示。其它的氰

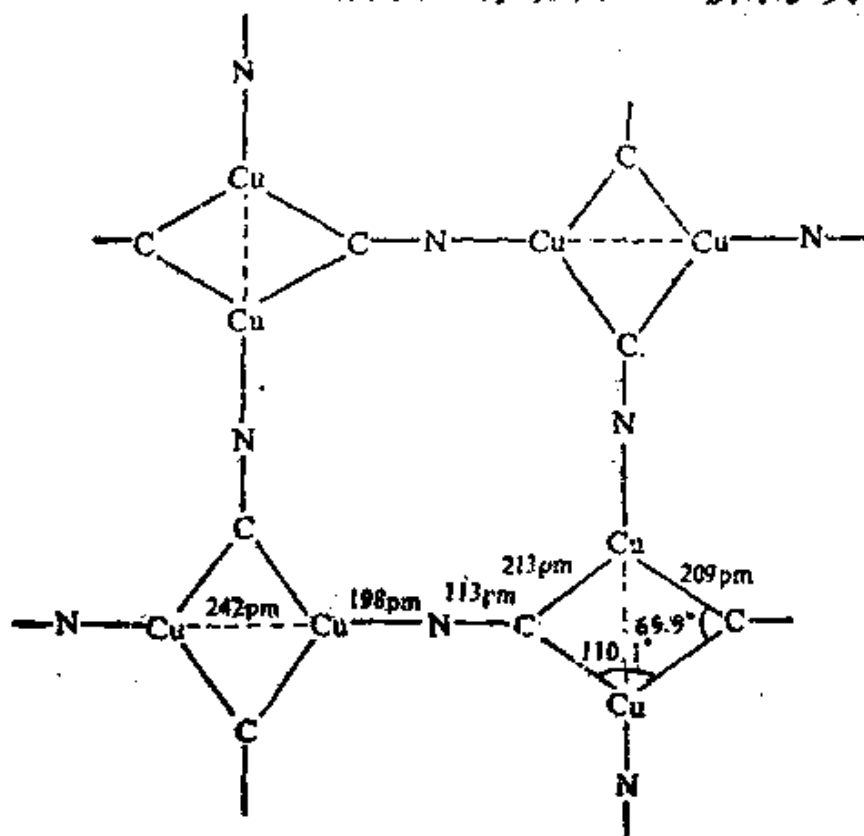


图 8.18 $CuCN \cdot NH_3$ 的层状结构示意图

[如图所示三重 CN 配位基, 每个 Cu 于 207 pm 处也键合一个 NH_3 分子。还应该注意不寻常的 5-配位 Cu 于 242 pm 处有一个 Cu 近邻(比金属 Cu 中的 $Cu-Cu$ 近 13 pm)。图中的线条划出了几何轮廓, 不代表电子对。]

化物在适当的金属章节讨论。在有机化学中, 腈 $R-CN$ 和异腈 $R-NC$ 都是已知的, 异腈已广泛作为配位体研究 (§ 8.9.1)¹⁷。

氰卤化物, $X-CN$, 是无色的、挥发性的活泼化合物, 可作为卤素互化物 XY (§ 17.2.1) 的拟卤素类似物 (表 8.9)。所有三聚的倾向都得到环状氰尿酸卤, 尤其当游离 HX 存在时。FON 由 $(FON)_3$ 的热解制备, 而 $(FON)_3$ 则由 $(ClON)_3$ 用 NaF 在四甲撑亚砷中氟化制得。 $ClON$ 和 $BrCN$ 由 X_2 和 MCN 在水或 CCl_4 中直接反应制备, ICN 由 $Hg(CN)_2$ 和 I_2 干法制备。与之类似, 氨基腈 (H_2NCON 熔点 $46^\circ C$) 的无色晶体由 NH_3 和 $ClON$ 的反应产生并在 $150^\circ C$ 聚合成三聚氰酰胺 (图 8.19)。工业上是利用 $CaNCN$ 的酸化制备 (见专

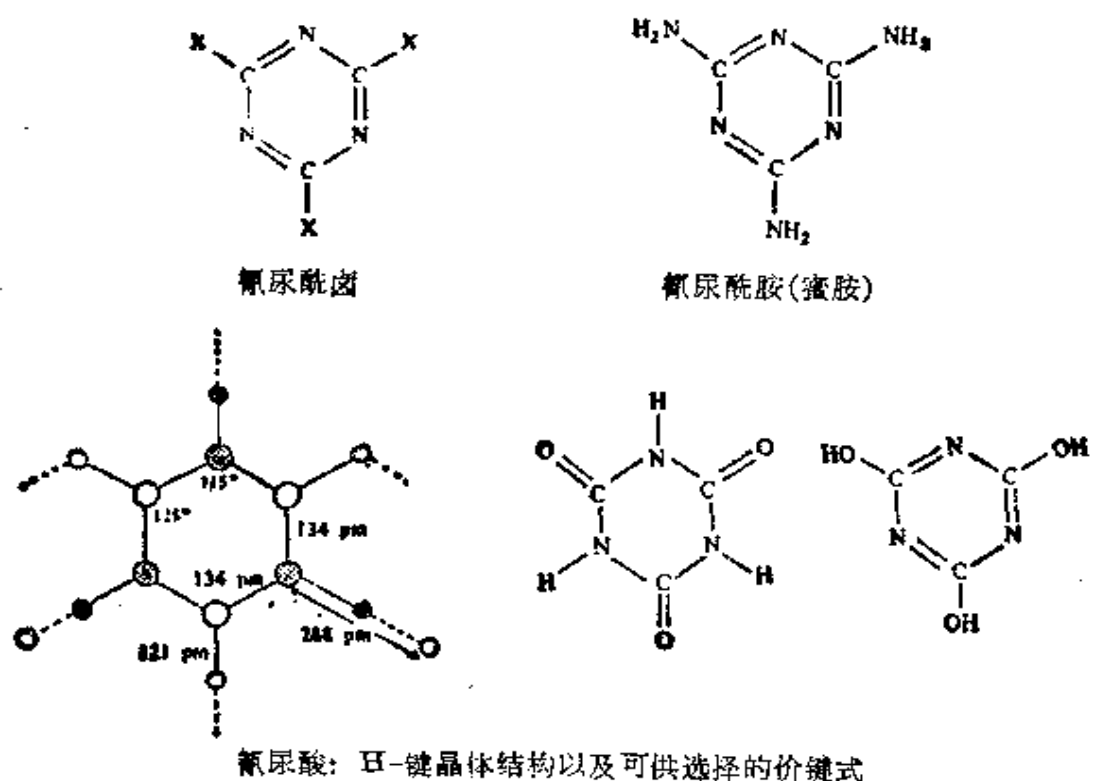


图 8.19 各种氰尿化合物的平面结构
(环内所有六个 $C-N$ 距离相等)

¹⁷ L. Malatesta and F. Bonati, *Isoocyanide Complexes of Metals*, Wiley, London, 1969, 199pp.

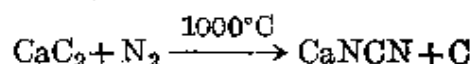
栏)。“二聚物”，二聚氨基腈 $\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$ 可由沸腾的氰氨化钙和水制备，此无色晶体由非线型分子组成，以具有三个不同的 C—N 距离为特征(见表 8.8)。

表 8.9 卤 化 腈

性 质	FCN	ClCN	BrCN	ICN
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-82	-6.9	51.3	146
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-46	13.0	61.3	146(升华)

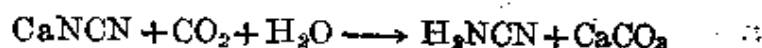
氨基腈工业^{15d}

氨基腈工业的基本化学药品是氰氨化钙 CaNCN ，熔点 1340°C ，由 CaC_2 氮化得到：



CaNCN 直接作为肥料、除草剂和棉花脱叶剂使用，也用于生产氨基腈、二聚氨基腈和三聚氰氨塑料。以前每年产量超过 130 万吨，但近些年大幅度下降，尤其在美国，原因是已渐渐用其它物质取代 CaNCN 作为氮肥使用。1975 年世界上大多数货源是由日本、联邦德国和加拿大提供的。

CaNCN 的酸化产生自由的氨基腈 H_2NCN ，进一步反应将随 pH 的变化而给出不同产物： $\text{pH} \leq 2$ 或 > 12 ，生成尿素，但 $\text{pH} 7 \sim 9$ 时二聚为二聚氨基腈 $\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$ ， pH 约为 5 时溶液是最稳定的。据此， H_2NCN 的商业制备是通过 CaNCN 的浆状水溶液在石墨存在时连续碳化，总反应可以用下式代表：

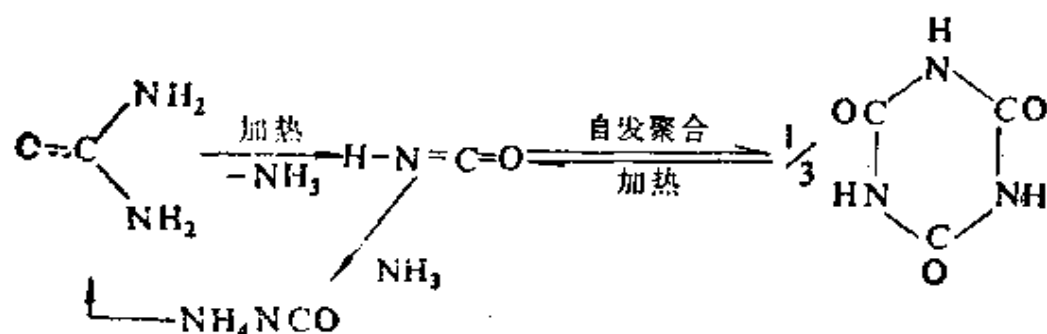


H_2NCN 与 H_2S 反应得到硫脲， $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 。

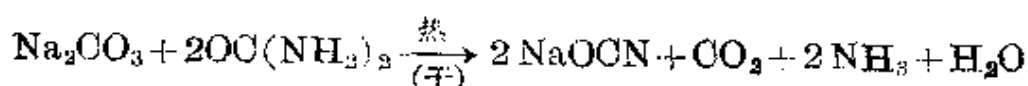
二聚氨基腈形成白色的、无吸水性的晶体，在 209°C 熔化并分解。其最重要的反应是在 NH_3 压力下(以阻止脱氮的倾向)于熔点以上热解转化为三聚氰胺(图 8.19)。三聚氰酰胺主要用于制造三聚氰酰胺-甲醛塑料。美国 H_2NCN 和 $\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$ 的年产量都在 10^5 吨的规模。

X—CN 的羟基衍生物是氰酸 HO—CN ：由于迅速分解得不到

纯品, 但当其互变异构时, 也许以约 3% 的程度存在, 异氰酸 (HNCO) 由氰酸钠和 HCl 制备。HNCO 迅速三聚为氰尿酸 (图 8.19), 经过热解使 HNCO 再生。它属强酸 (0°C 时 $K_a 1.2 \times 10^{-4}$), 于 -88.8°C 凝固, 23.5°C 沸腾。尿素的热解是得到 HNCO 和 $(\text{HNCO})_3$ 的另一途径; 其逆反应涉及到氰酸铵的异构化, 就是由 F. Wöhler (1828 年) 建立的尿素传统合成法^{17a}。



碱金属氰酸盐是稳定的, 易于在氰化物水溶液中用 Pb^{II} 或 Pb^{IV} 的氧化物温和氧化得到。NaNCO 的商业制备是借尿素和 Na_2CO_3 的反应:



拟卤素的概念也许使人们期望有一种类似于氰的氰酸盐, 但对 $\text{NCO}-\text{OCN}$ 的存在几乎没有证据, 这与已知事实, O 的自身链接是勉强的, 正相符合。硫氰 $(\text{SCN})_2$ 是中等程度稳定的, 它可由 AgSCN 悬浮在 Et_2O 或 SO_2 中并在低温下用 Br_2 或 I_2 氧化阴离子制备, 得到白色晶体。 $(\text{SCN})_2$ 在 -7°C 熔化为不稳定的橙色悬浮液, 迅速聚合成砖红色固体聚硫氰 $(\text{SCN})_n$, 这种易于聚合的性质妨碍了结构的研究, 但也许分子结构是 $\text{N}=\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}=\text{N}$, 具有一个线性中心 $\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}$ 基团。 $(\text{SeCN})_2$ 可类似地制备成一种黄色粉末, 然后聚合成红色固体。

^{17a} J. Shorter, The conversion of ammonium cyanate into urea—a saga in reaction mechanisms, *Chem. Soc. Revs.* **7**, 1~14 (1978).

硫氰酸和硒氰酸可用 S 或 Se 熔化相应的氰化物制备, SCN^- 和 SeCN^- 离子象 OCN^- 一样均为线型。用干燥 KHSO_4 处理 KSCN 产生游离异硫氰酸 HNCS , 一种白色晶状固体, 在 0°C 以下是稳定的, 但在室温下迅速分解为 HCN 和黄色固体 $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$ 。硫氰酸, HSCN (象 HOCN), 尚未制得纯品, 但象 MeSCN 和 $\text{Se}(\text{SCN})_2$ 这样的化合物是已知的。

硫氰酸根作为双齿配位体已被广泛研究(其中 S 或者 N 是配位原子), 它也能作为双齿桥式配位体— SCN —甚至作为一种三齿配位体 >SCN —^{18,19}。对配位体 OCN^- 和 SeCN^- 研究得较少, 但总得来说是类似的。配位体的初级模型有时从振动光谱中得到, 因为 N 配位使得 $\nu(\text{ON})$ 和 $\nu(\text{CS})$ 相对于无配位的离子来说都有升高, 而 S 配位使 $\nu(\text{ON})$ 不变, 仅使 $\nu(\text{CS})$ 有所增加, 桥式模型有使 $\nu(\text{ON})$ 和 $\nu(\text{CS})$ 两者都增加的倾向。对 OCN^- 和 SeCN^- 配合物也注意到了类似的倾向。然而, 这些“基团振动”实际上使配位体本身和整个配合物都明显地与其它模型混合, 所以振动光谱并不总是可靠的判据, 现在越来越多地应用 ^{14}N 和 ^{13}C nmr 数据²⁰, 但最可靠的数据是来自 X-射线衍射研究, 至少对于晶体配合物如此。表 8.10 中阐明了以这种方式揭示的配位模型的变化。它是以 A. H. Norbury 提出的配位模型为基础的¹⁸。从现象学上观察到

¹⁸ A. H. Norbury, Coordination chemistry of the cyanate, thiocyanate, and selenocyanate ions, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 231~402 (1975) (825 refs.).

¹⁹ A. A. Newman (ed.), *Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives*, Academic Press, London, 1975, 351 pp. 这篇文章包括六个综述, 着重讨论普通化学(M. N. Hughes)、配位化学(J. L. Burmeister)、熔融硫代氰酸盐(D. H. Kerridge)、生物化学(J. L. Wood)、技术和工业应用(H. A. Beekhuis)以及分析化学(M. R. F. Ashworth)的无机方向。

²⁰ J. A. Kargol, R. W. Greedy, and J. L. Burmeister, ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of coordinated thiocyanate, *Inorg. Chim. Acta* **25**, L109~L110 (1977). 其中有参考文献。

表 8.10 由 X-射线晶体学研究所确定的键合模型

模 型	例 子	注 释
Ag—NCO	[AsPh ₄][Ag(NCO) ₂]	线型阴离子
Mo—OCN	[Mo(OCN) ₆] ³⁻ , [Rh(OCN)(PPh ₃) ₃]	仅以红外数据为基础
$\begin{array}{c} \diagup \text{Ag} \\ \diagdown \text{Ag} \end{array} \text{NCO}$	AgNCO	参见表 8.8 中的雷酸盐
$\begin{array}{c} \text{OCN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ni} \quad \text{Ni} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NCO} \end{array}$	[Ni ₂ (NCO) ₂ {N(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂] ₂][BPh ₄] ₂	注意弯曲的 Ni—N—C
Co—NCS	[Co(NH ₃) ₅ (NCS)]Cl ₂ }	键合异构
Co—SCN		
Pd—NCS	[Pd(NCS)(SCN)/Ph ₂ P(CH ₂) ₃ PPh ₂]	单晶中 N 和 S 均为单齿配位
SCN		
$\begin{array}{c} \text{Pd} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pd} \end{array} \text{SCN}$	K ₂ [Pd(SCN) ₄]	对第二个 Pd 是弱的 S 桥键
$\begin{array}{c} \text{Re} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SCN} \quad \text{NCS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Re} \end{array}$	[NBu ₄] ₃ [Re(NCS) ₁₀]	N-键合桥式(及终端) ^{20b}
Co—NCS—Hg	[Co(NCS) ₄ Hg]	双齿, 不同金属
$\begin{array}{c} \text{SCN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Pt} \quad \text{Pt} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NCS} \end{array}$	[Pt ₂ (Cl) ₂ (PPh ₃) ₂ (SCN) ₂]	双齿, 同一金属
$\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \text{SCN—Co}$	[Co(NCS) ₆ Hg ₂](C ₆ H ₆)	三齿
Ni—NCSe	[Ni(HCONMe ₂) ₄ (NCSe) ₂]	N 给予体
Co—SeCN	K[Co(Me ₂ glyoxime) ₂ (SeCN) ₂]	Se 给予体

^{20b} F. A. Cotton, A. Davison, W. H. Isley, and H. S. Trop, Reformulation from X-ray crystallography of a dinuclear thiocyanate complex of rhenium. The first observation of a solely N-bonded bridging thiocyanate, *Inorg. Chem.* **18**, 2719~22 (1979).

a 类金属倾向于 N-键合而 b 类金属倾向于 S-键合(见下文), 然而应该强调有时涉及到动力学因素和溶解度因素以及相对的热力学稳定性, 还有确定的所谓“键合异构”, 例如, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]\text{Cl}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]\text{Cl}_2$ 。术语 a 类和 b 类(或“硬”和“软”)配位体和接受体中, 值得注意的是 IIIA~VIII 金属和镧系、铜系倾向于形成—NCS 配合物, 后过渡元素族 Co, Ni, Cu 和 Zn 也倾向于形成—NCS 配合物, 而较重的同族元素 Rh, Ir, Pd, Pt, Au 和 Hg 主要以 S-键合。Ag 和 Cd 是中间的, 易于形成两种形式的配合物。对于这些观察的解释还不太确定, 立体影响业已提到(N-键合, 通常成线型, 比弯曲的 M—S—CN 模式需较少的空间), 尽管键的详细情况仍是争论的问题, 电子因素也在起作用, 并且热衷各种形式电子影响的学者们有大量可供选择的解释。还有人认为涉及到了溶剂影响(介质常数 ϵ , 配位量等)。显然这些各种各样的解释并不是互相排斥的, 而是对在复杂事物中处均衡势态的不同方面作了简单、片面的强调。表 8.11 总结了这些不同解释之间的关系。

表 8.11 硫氰酸盐配合物的键合模式

金属类型(a)	σ -给予体 配位体	高- ϵ 溶剂	低- ϵ 溶剂	π -接受体 配位体
a 类	—NCS	—NCS	—SCN	—SCN
b 类	—SCN	—SCN	—NCS	—NCS

(a) 有时以“软硬酸碱”术语讨论。

对于 SeON^- 配合物几乎没有可用的数据, 但类似的原则似乎是可循的。相反, OCN^- 配合物就很难做类似讨论。事实上, 很少有氰酰(—OON)配合物被确认, 这种配位体通常是以 N-键合(异氰基)^{20a}。

^{20a} S. J. Anderson, D. S. Brown, and K. J. Finney, Crystal and molecular structure of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NCO})_2]$ and $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{NCO})_2]$, *JCS Dalton* 1979, 152~4. 这两种化合物, 原来基于红外和 ^{14}N nmr 图谱认为是 O-键合的; 现在用单晶 X-射线衍射表明是 N-键合的。