



蘇州大學

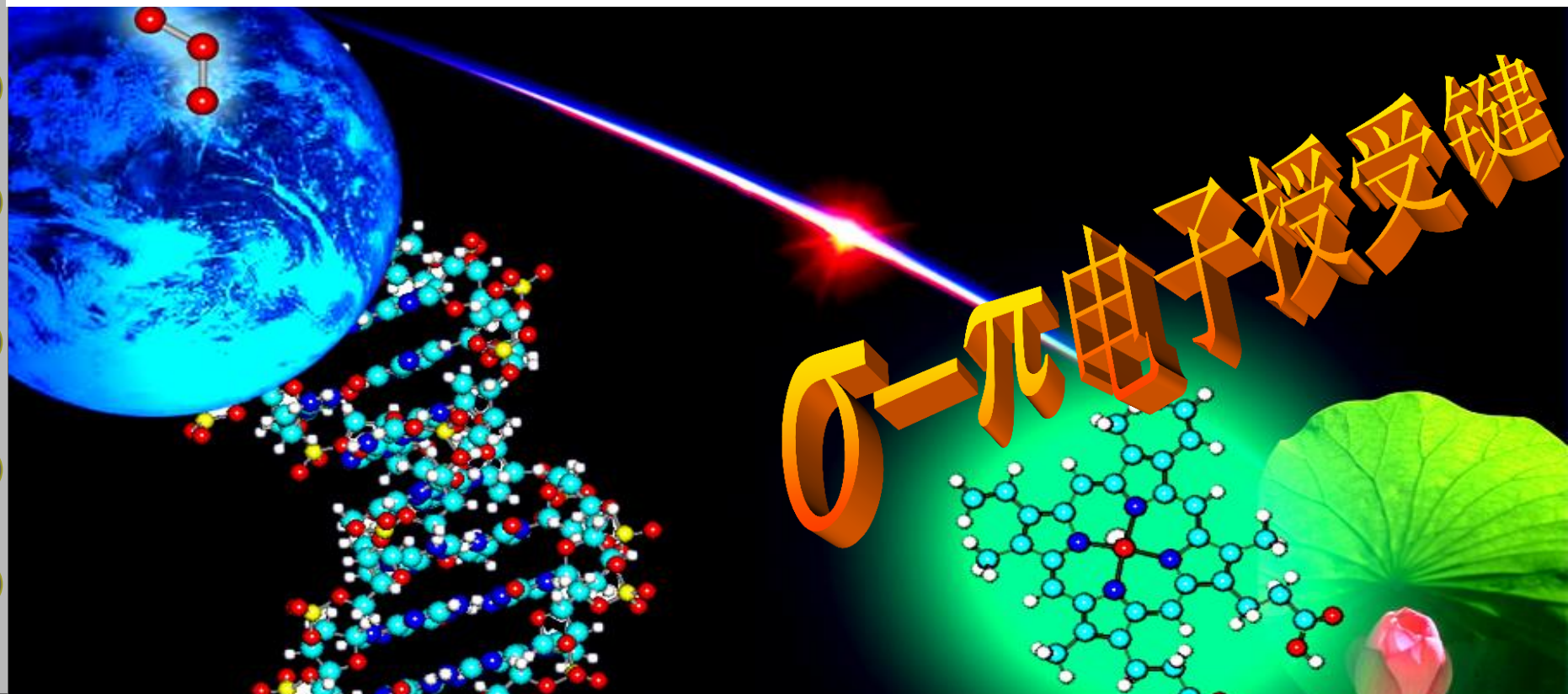
SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》第六章

樊建芬

第六章 配位化合物和簇合物的结构与性质

Chapter 6 Structures and Properties of Coordinate Compounds and Clusters



§ 6.1 配位场理论简介

6.1.1 晶体场理论

6.1.2 配合物的分子轨道理论

§ 6.2 CO和N₂配位化合物的结构与性质

6.2.1 羰基配合物

6.2.2 N₂的配合物

§ 6.3 有机金属配合物的结构与性质

6.3.1 蔡塞盐

6.3.2 夹心式配合物

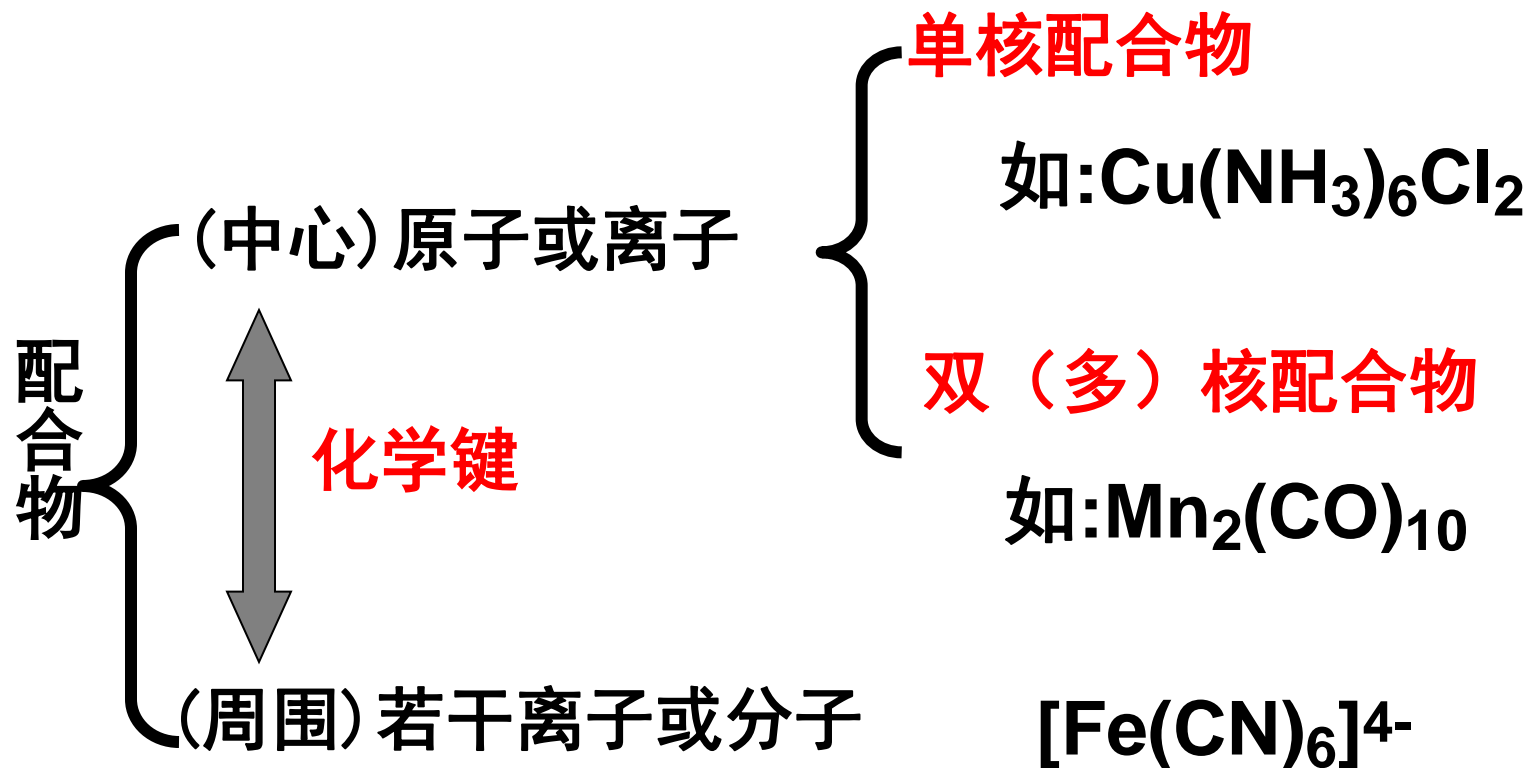
§ 6.4 原子簇化合物的结构与性质

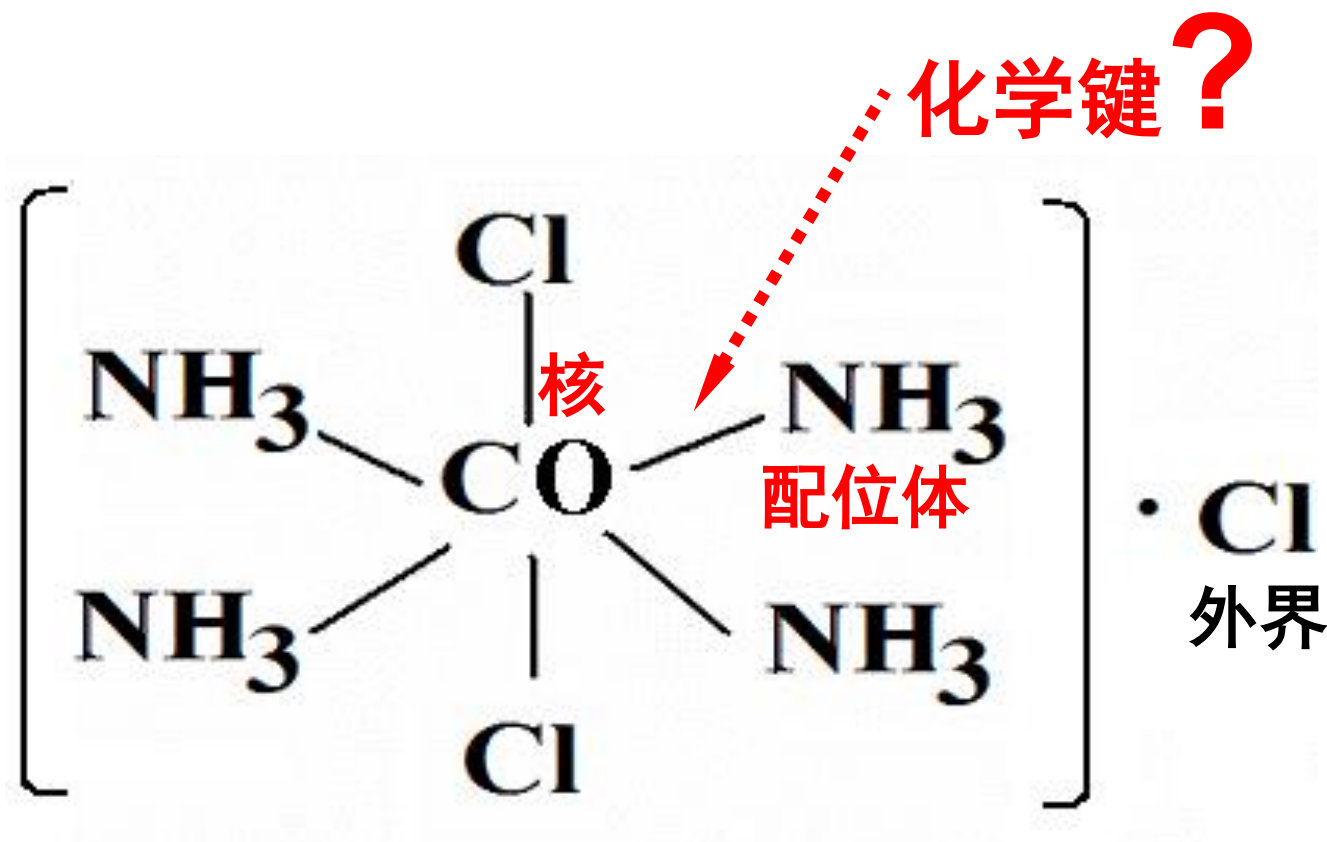
6.4.1 过渡金属簇合物

6.4.2 碳笼烯



配位化合物是指由中心金属原子或离子 (M) 及周围若干配体 (L —分子或离子) 组成的化合物 (ML_n)





络合离子（内界）

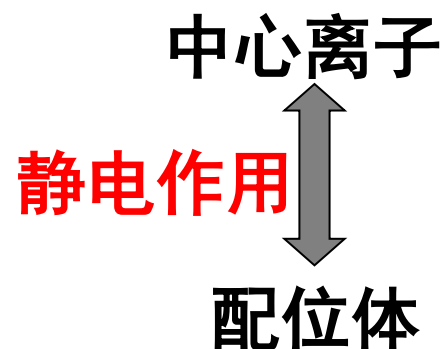


化学键理论研究:

①价键理论 (VBT) 30's Pauling 杂化轨道思想

②晶体场理论 (CFT)

离子型配合物



③分子轨道理论 (MOT)

核

轨道作用

配位体



三大理论统称为配位场理论.



§ 6.1 配位场理论简介

6.1.1 晶体场理论

30's, 倍台和范弗利克

基本思想:

中心离子
 d 轨道

静电作用?

(各向异性)
配位场(晶体场)

↑
配位体 (多个)
(点电荷)

例如: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 八面体场

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 四面体场

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 平面正方形场



6.1.1.1 d 轨道能级的分裂

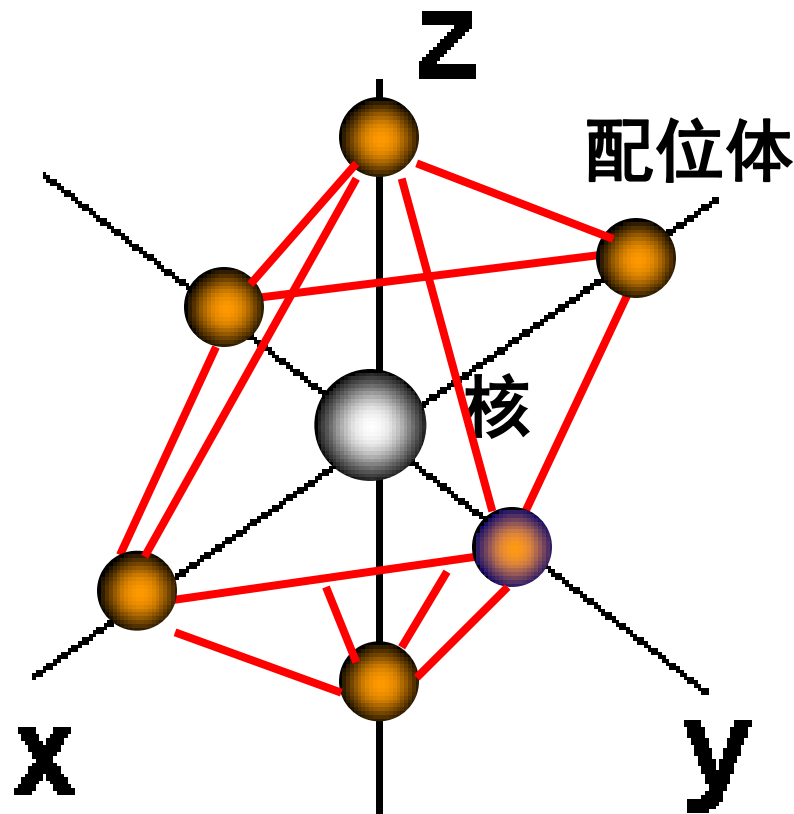
(1) 正八面体场

如：[Fe(CN)₆]⁴⁻

核置于坐标原点

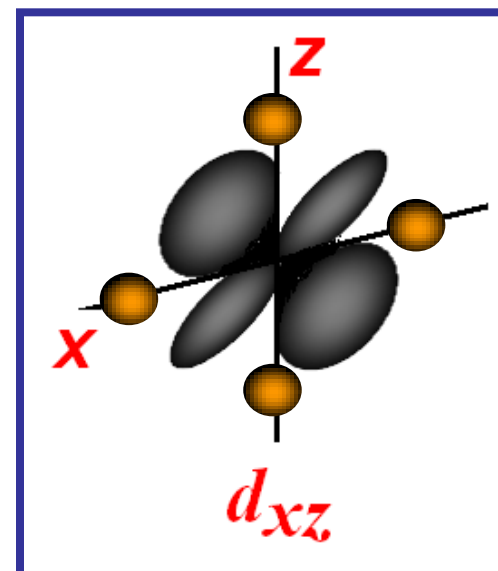
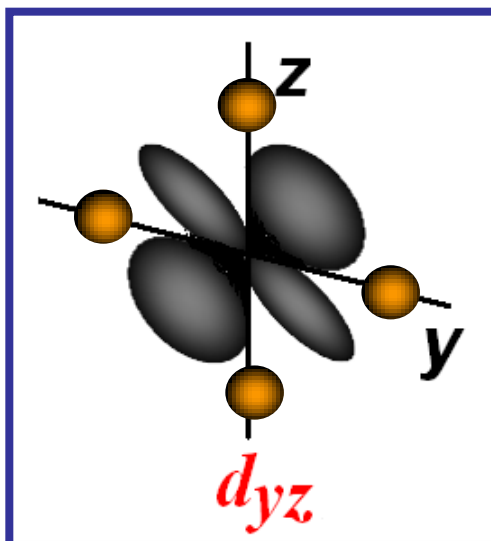
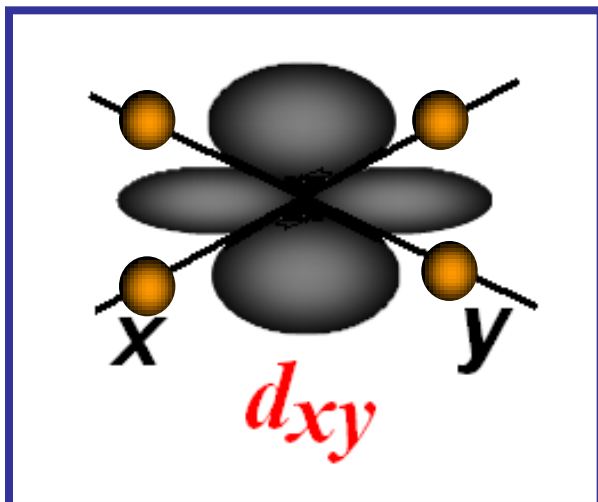
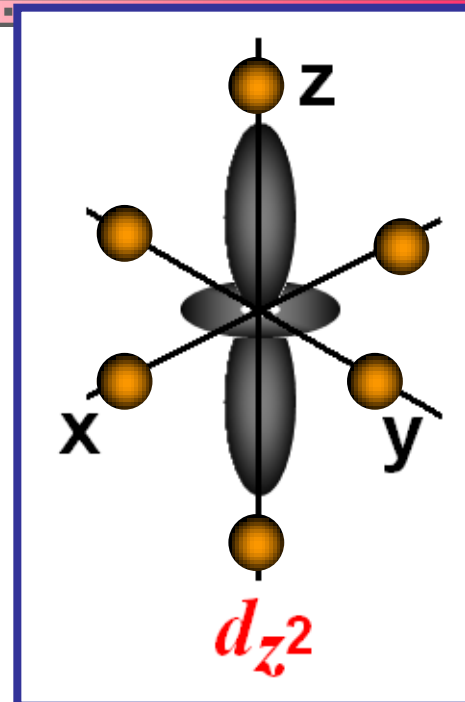
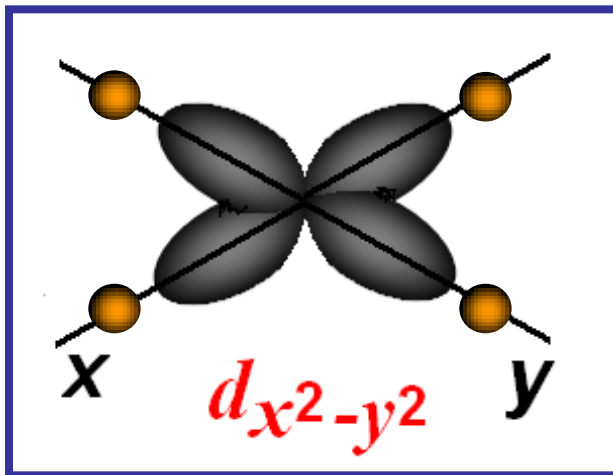
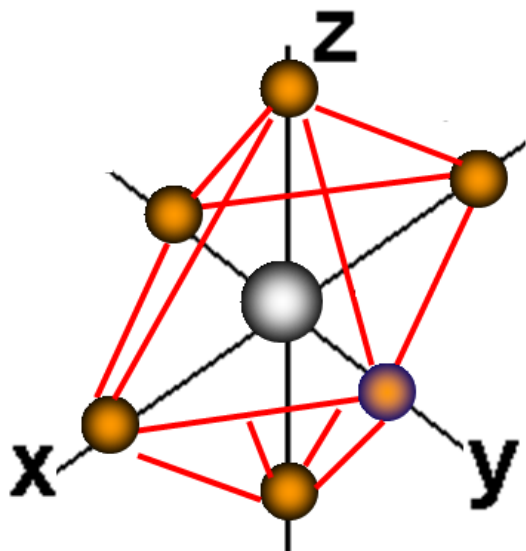
六个配位体置于

X、Y、Z的正负轴上.





M的5个d轨道与配位体的作用





e_g

$d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2}
轨道电子云的极大值

作用强

对准

配位体

d 轨道能量上升较大

t_{2g}

d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz}
轨道电子云的极大值

作用弱

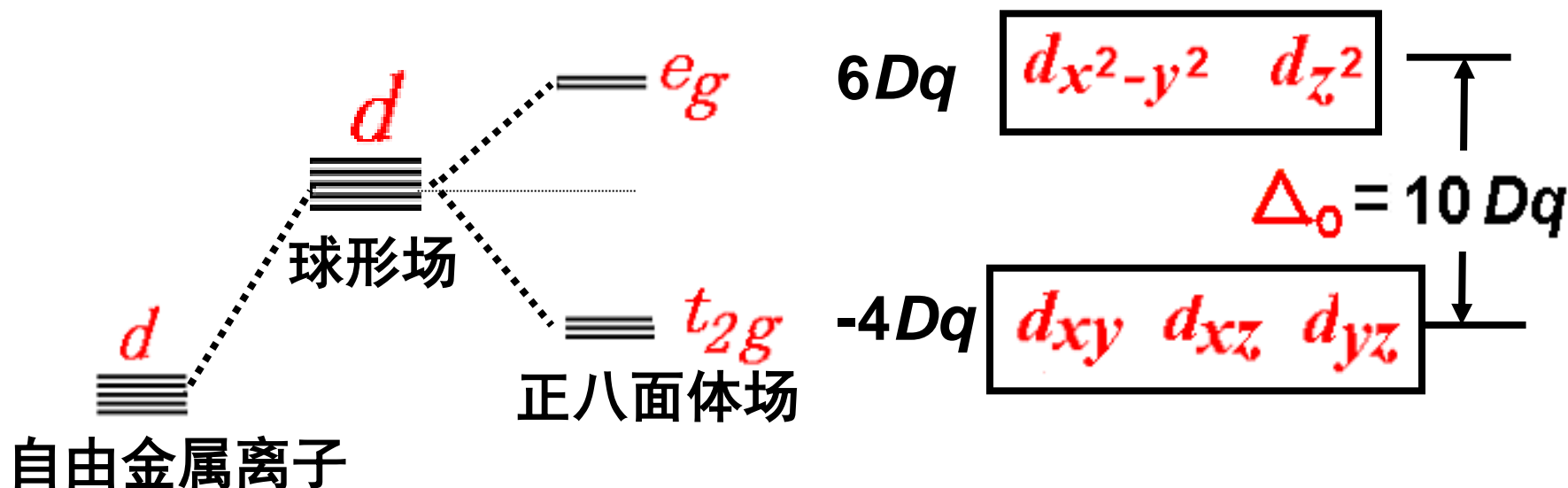
不对准

配位体

d 轨道能量上升较小



d 轨道在正八面体场中的分裂



$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta_o \text{ 分裂能} = 10 Dq$$

Dq : 能量单位, 与物质种类有关。

配位场 = 球形场 + 不对称的微扰场

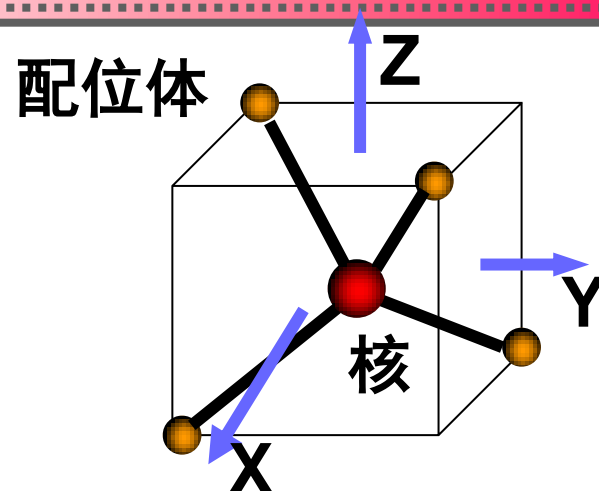


(2)四面体场

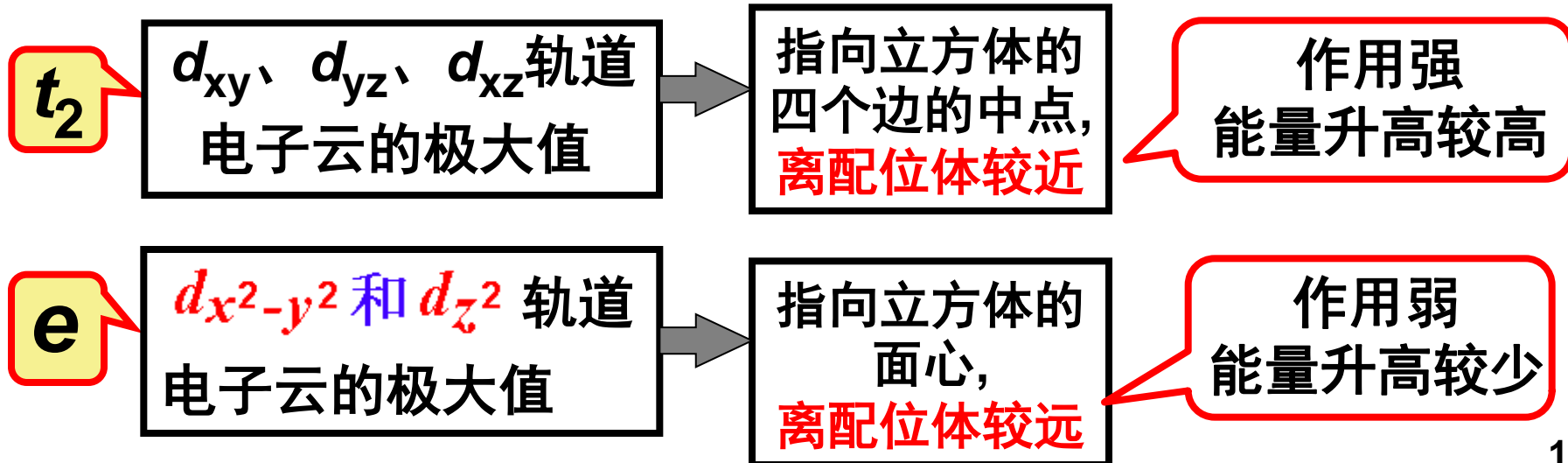
例：[CoCl₄]²⁻

核置于立方体的中心，
配位体位于立方体的顶点。

坐标原点置于核处，X、Y、Z 轴穿过面心。

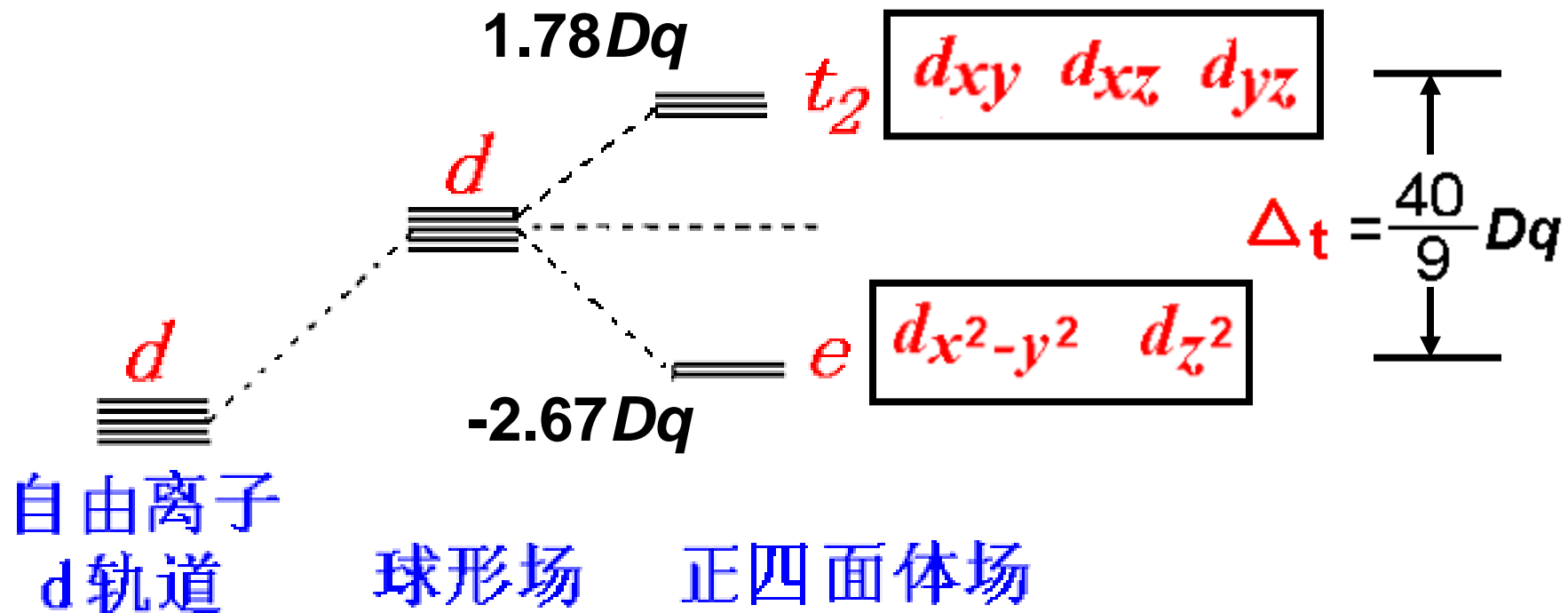


d 轨道与（四面体）配位场作用





d轨道在正四面体场中分裂



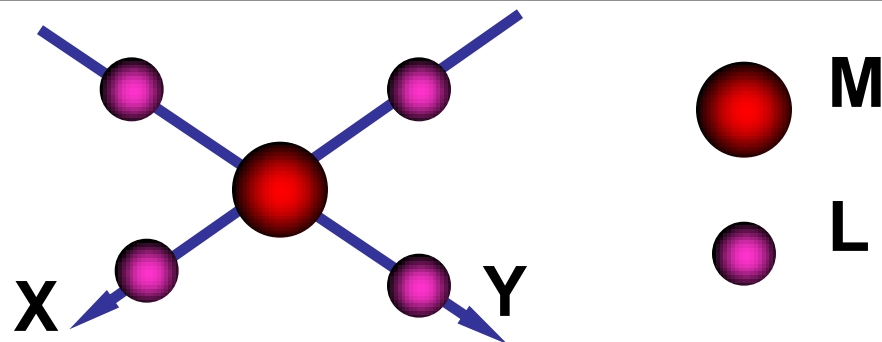
$$E_{t_2} - E_e = \Delta_t \approx \frac{4}{9} \Delta_o$$

分裂能



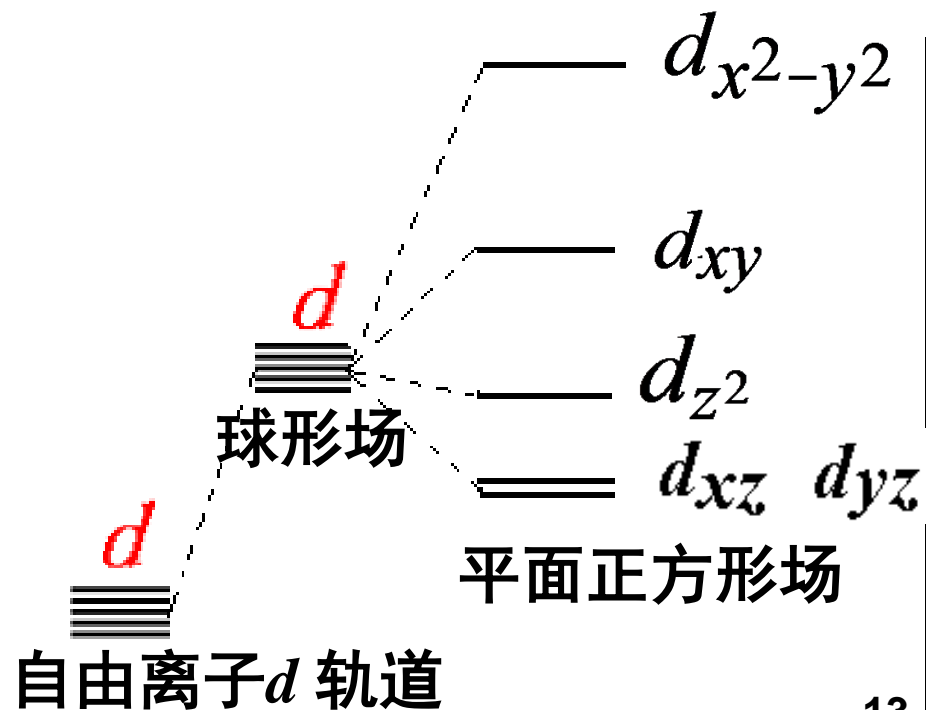
(3)平面正方形场

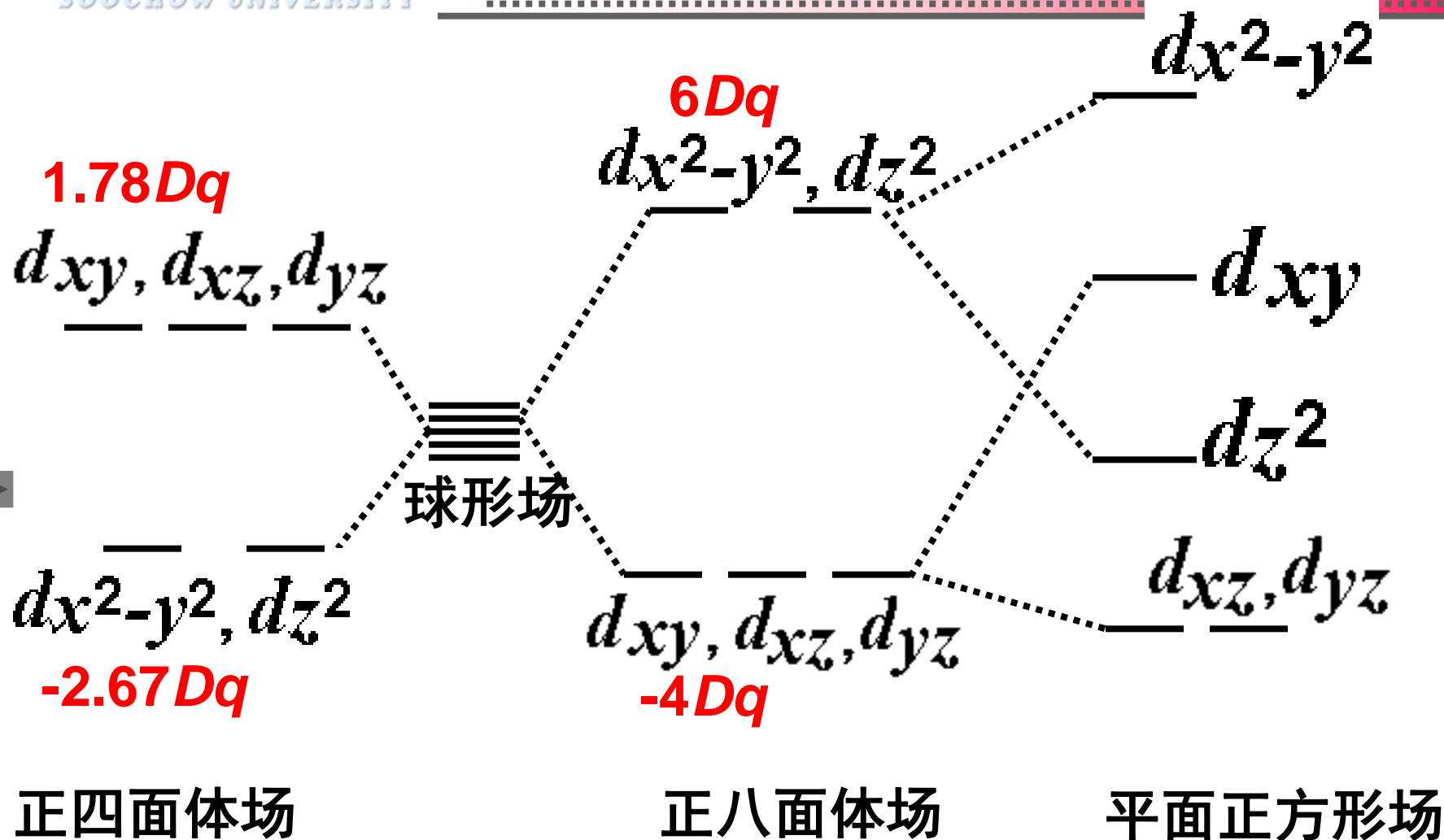
例: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



- ① $d_{x^2-y^2}$ 对准配位体 \rightarrow 作用最强
- ② d_{xy} 在配位体所在平面 \rightarrow 作用次强
- ③ d_{z^2} 在XY平面有部分电子云 \rightarrow 作用较弱
- ④ d_{xz} d_{yz} \rightarrow 作用最弱

d 轨道在平面正方形场的分裂





“重心规则” 如： $6Dq \cdot 2 + (-4Dq) \cdot 3 = 0$



6.1.1.2 d 轨道中电子的排布

——高自旋态和低自旋态

{ 分裂能
成对能

(1) 分裂能

——高能 d 轨道与低能 d 轨道间的能量差。

① $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_o$

② 分裂能 \sim 配位体种类

光谱化学序列



例: $[CrCl_6]^{3-}$

$$\Delta_o = 13600 \text{ cm}^{-1}$$

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

$$\Delta_o = 17400 \text{ cm}^{-1}$$

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

$$\Delta_o = 21600 \text{ cm}^{-1}$$

$[Cr(CN)_6]^{3-}$

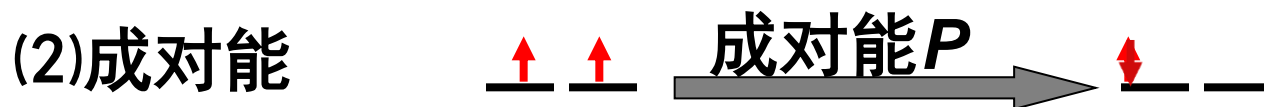
$$\Delta_o = 26300 \text{ cm}^{-1}$$

分裂能增大

卤素离子是弱场
 H_2O 是中等偏弱
 NH_3 中等
 CN^- 强场

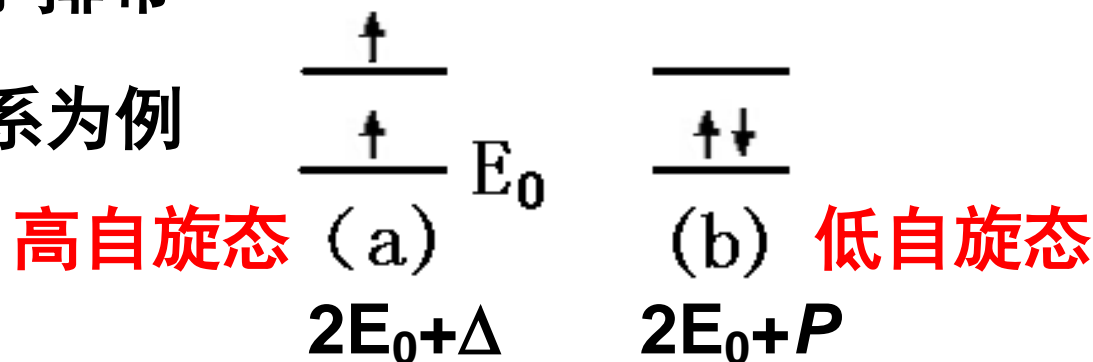


③分裂能~中心离子的电荷



(3) *d* 轨道中电子排布

以二电子体系为例



当 $\Delta < P$ (弱场) 时, (a) 稳定 \longrightarrow 弱场高自旋态

当 $\Delta > P$ (强场) 时, (b) 稳定 \longrightarrow 强场低自旋态



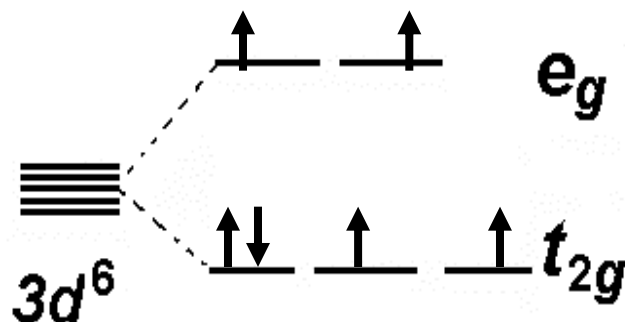
例1: $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Co^{3+} , $3d^6$

$\Delta_o = 13000 \text{ cm}^{-1}$

$P = 21000 \text{ cm}^{-1}$

弱场高自旋



电子组态:

$(t_{2g})^4 (e_g)^2$

顺磁性

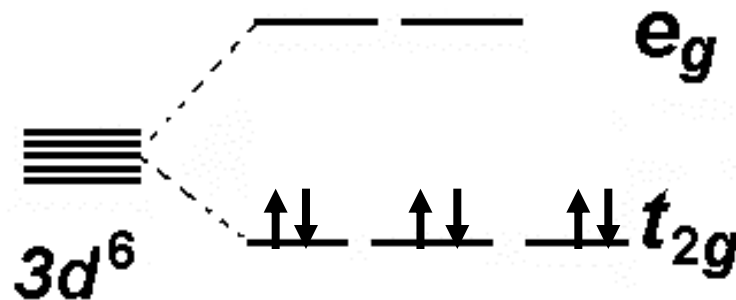
例2: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Co^{3+} : $3d^6$

$\Delta_o = 23000 \text{ cm}^{-1}$

$P = 21000 \text{ cm}^{-1}$

强场低自旋

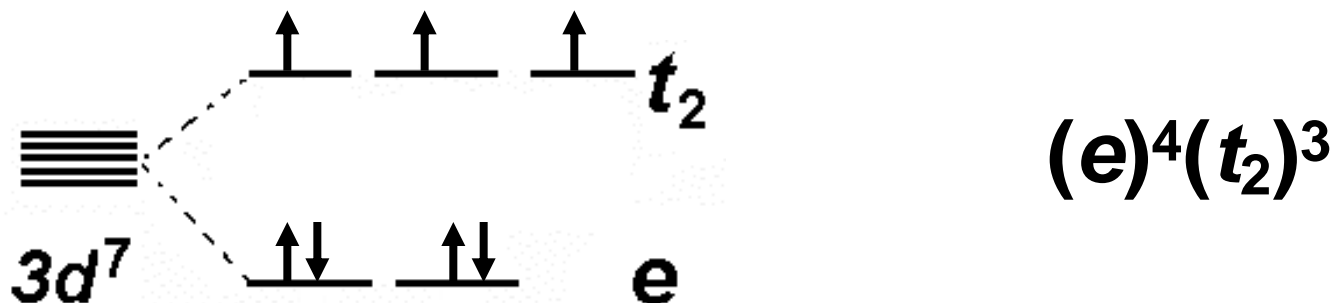


电子组态: $(t_{2g})^6$

抗磁性



例3: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $\text{Co}^{2+} : 3d^7$



四面体配合物 \rightarrow 高自旋态 Δ_t 较小

八面体配合物 \rightarrow 高、低自旋态 \leftarrow 场的强度

思考：哪些 d 电子组态，电子排布分高、低自旋态？
 哪些 d 电子组态，高、低自旋态的电子排布没有区别？

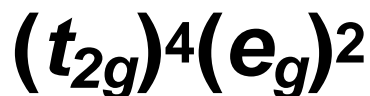


(4)晶体场稳定化能 (CFSE)

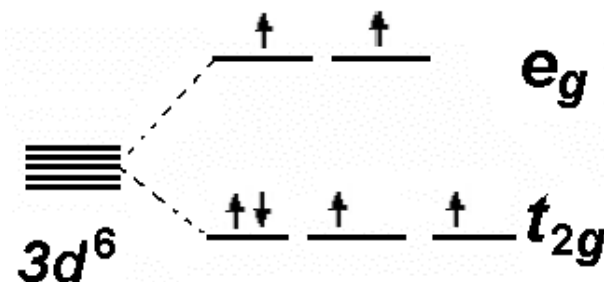
CFSE : d 电子在晶体场中重新排布, 引起的能量值。

①高自旋态

例1: d^6 , 八面体场

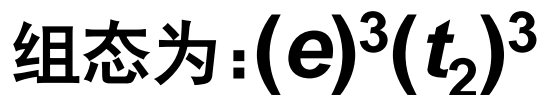


$$CFSE = 0 - [4 * (-4Dq) + 2 * 6Dq] = 4Dq$$

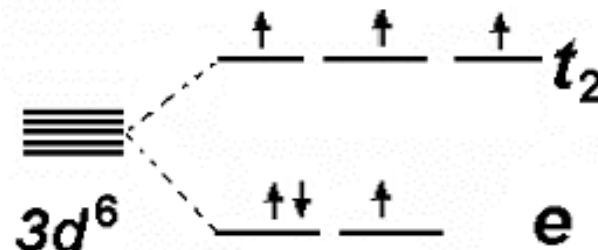


例2: d^6 , 四面体场,

高自旋态



$$CFSE = 0 - [3 * (-2.67Dq) + 3 * 1.78Dq] = 2.67Dq$$

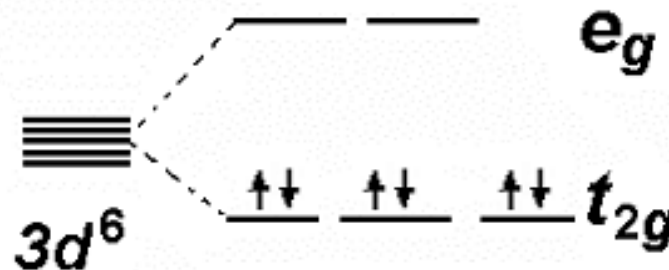




②低自旋态—考虑成对能

例： d^6 八面体场

组态为： $(t_{2g})^6$

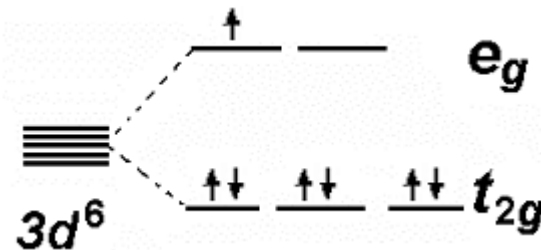


$$CFSE = 0 - [6 * (-4Dq) + 2P] = 24Dq - 2P$$

低自旋态比对相应的高自旋态多出的电子对数

成对电子数：多出2对

再例： d^7 ，低自旋态，八面体场，



$$CFSE = 0 - [6 * (-4Dq) + 1 * 6Dq + P] = 18Dq - P$$



6.1.1.3 配合物的光谱、水合热及几何特征

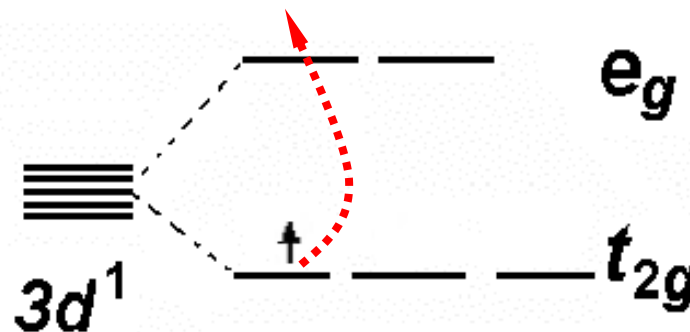
(1) UV光谱

颜色 ← 吸收可见光 ← $d-d$ 跃迁

例1: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

淡紫色, $\lambda = 490 \text{ nm}$

$\text{Ti}^{3+} : 3d^1$



利用吸收光谱峰位 → 分裂能

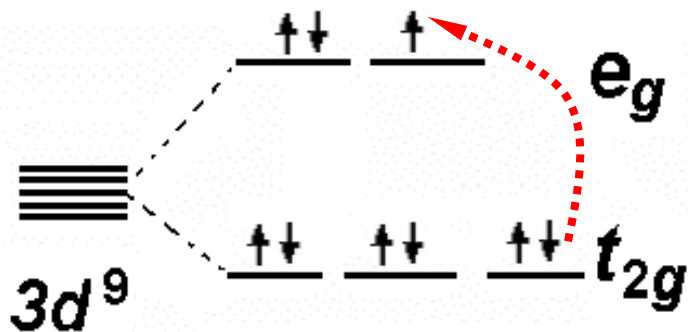
$$\Delta_o = hc/\lambda$$



例2: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

淡兰色 $\lambda = 800 \text{ nm}$

$\text{Cu}^{2+} : 3d^9$



可以发生 $d-d$ 跃迁

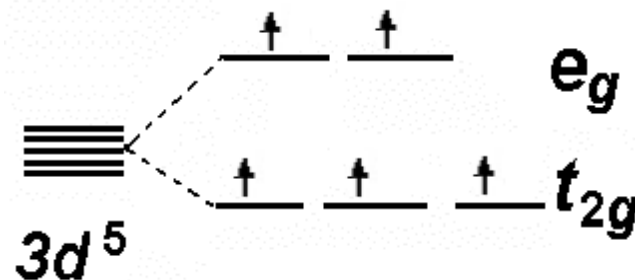
$$\Delta_o = hc/\lambda$$

$$\lambda = 800 \text{ nm}$$

例3: $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 无色?

$\left\{ \begin{array}{l} d-d, \text{ 吸收不在可见光区} \\ d-d, \times \end{array} \right.$

$\text{Fe}^{3+} : 3d^5$ 弱场高自旋

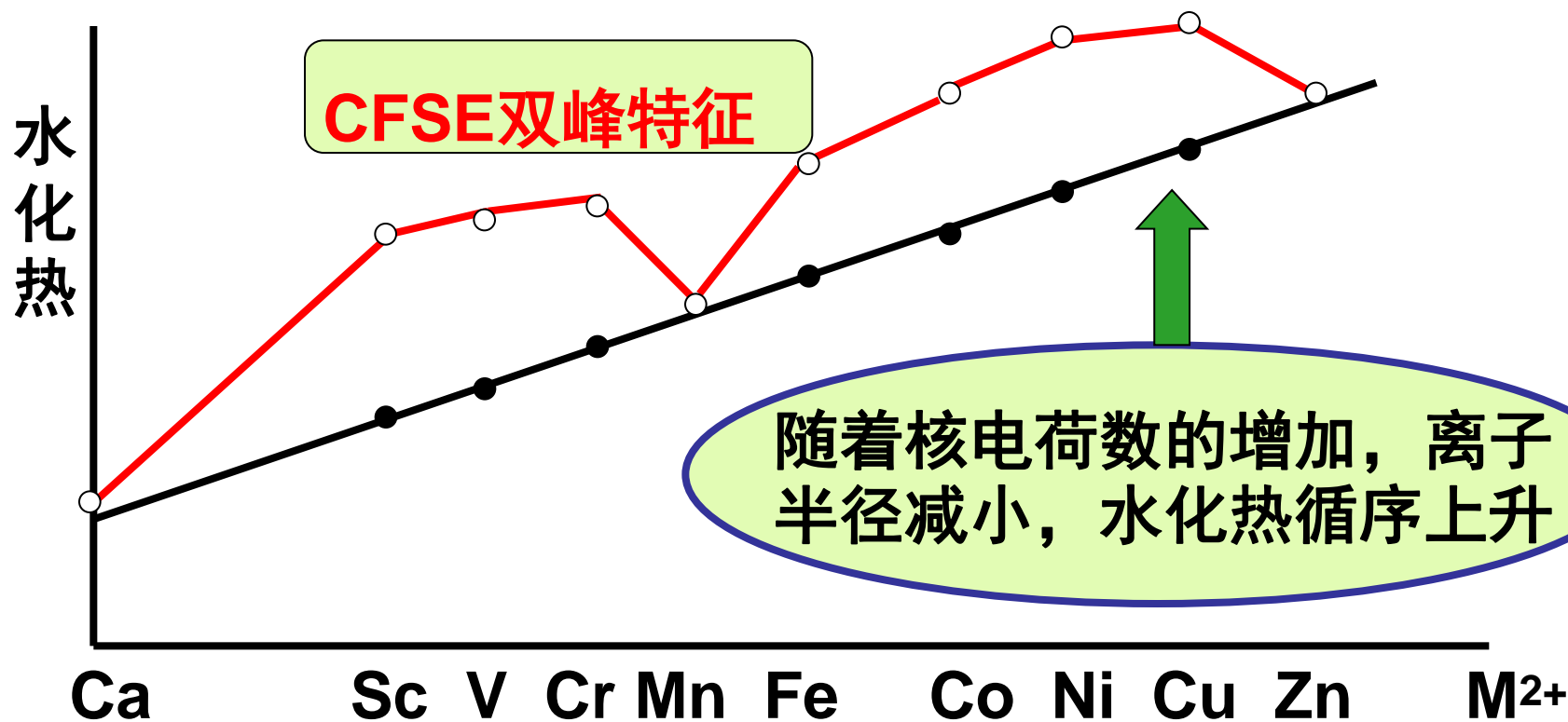


不能发生 $d-d$ 跃迁
无色

电子在跃迁过程中自旋状态是不变的



(2) 水化热

第一系列过渡元素 M^{2+} 水化热双峰曲线



M^{2+} 和 H_2O 形成六配位的配合物 $[M(H_2O)_6]^{2+}$,弱场。

M^{2+}	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
d 电子数目	0	1	2	3	4	5
$CFSE$	$0Dq$	$4Dq$	$8Dq$	$12Dq$	$6Dq$	$0Dq$

M^{2+}	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d 电子数目	6	7	8	9	10
$CFSE$	$4Dq$	$8Dq$	$12Dq$	$6Dq$	$0Dq$



(3)几何结构特征

八面体配合物
四面体配合物

对称的非线性分子

基态，简并态

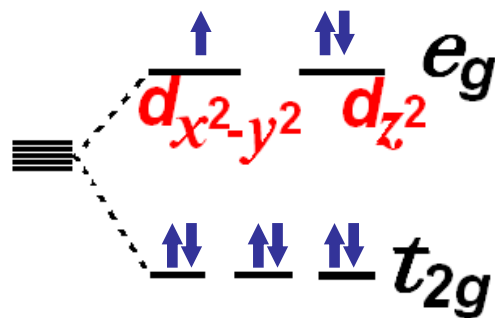
不稳定

消除

构型畸变

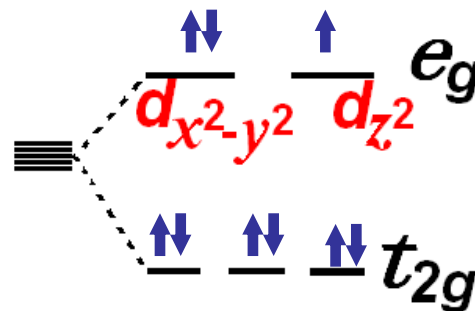
Jahn-Teller畸变

例：[Cu(NH₃)₆]²⁺, d⁹, 八面体场, 两种简并态



Z轴多一个电子

拉长八面体



XY平面多一个电子

压扁八面体



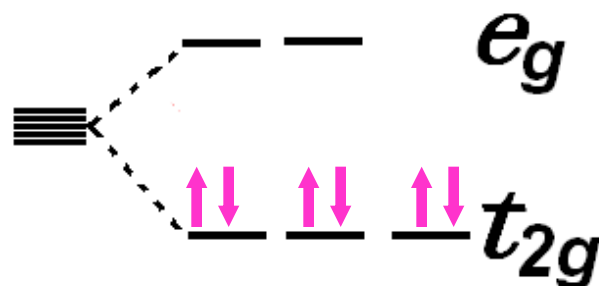
Notes:

(1) 基态, 无简并态, 理想构型

(2) 高能轨道上出现简并 \longrightarrow 大畸变

(3) 低能轨道上出现简并 \longrightarrow 小畸变

例1: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ d^6 八面体强场

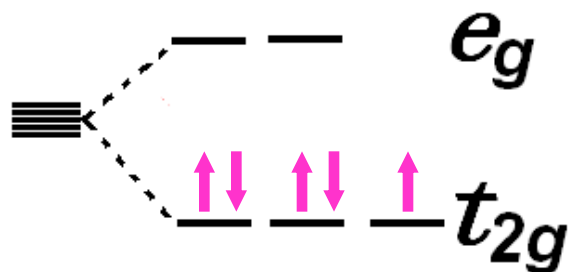


$(t_{2g})^6$, 无简并态

正八面体



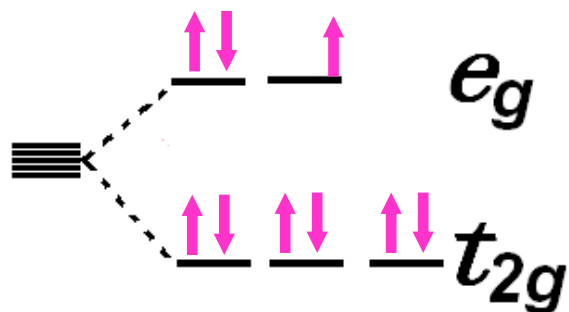
例2: $[\text{Fe}(\text{CN}^-)_6]^{3-}$, d^5 , 八面体强场



$(t_{2g})^5$ 三种简并态

构型 (小) 畸变

例3: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, d^9 , 八面体弱场

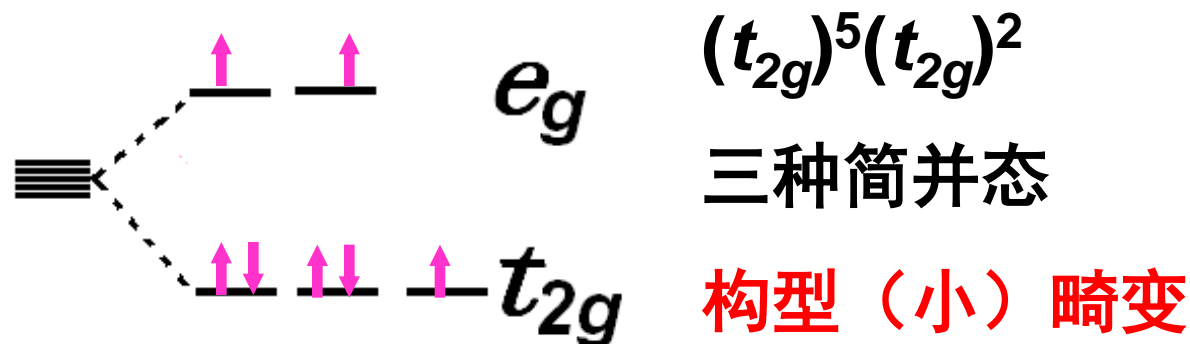


$(t_{2g})^6(e)^3$ 两种简并态

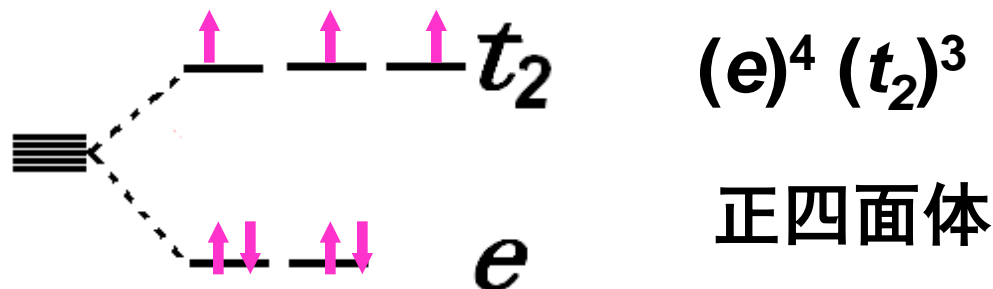
构型 (大) 畸变



例4: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, d^7 , 八面体弱场



例5: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, d^7 , 四面体场 (弱)

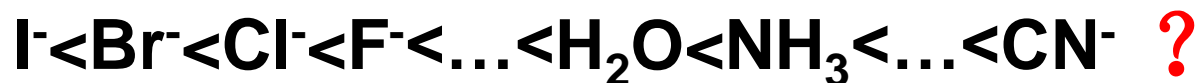




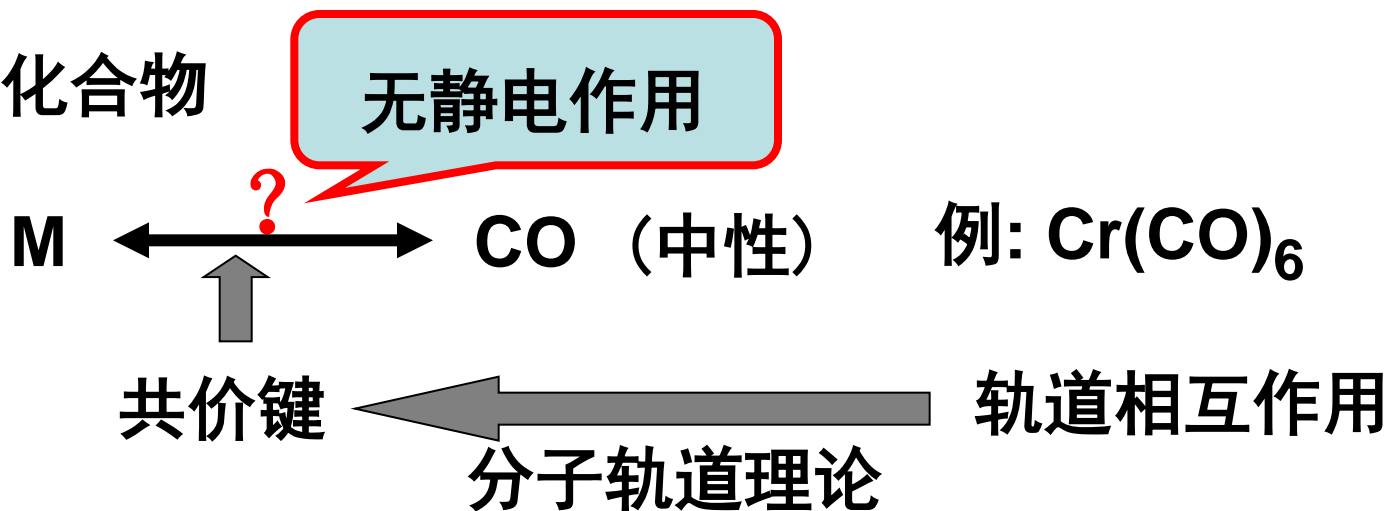
6.1.2 配合物的分子轨道理论

晶体场理论 → 颜色、磁性、稳定性、构型等

(1) 光谱化学系列



(2) 羰基化合物





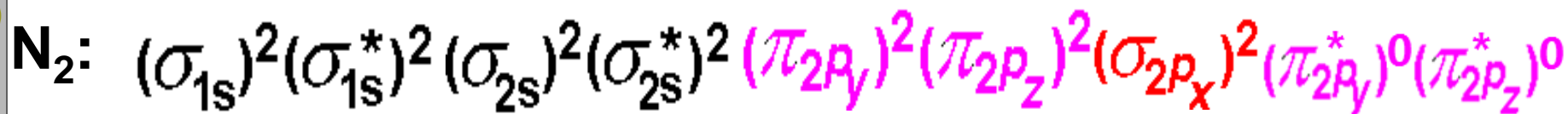
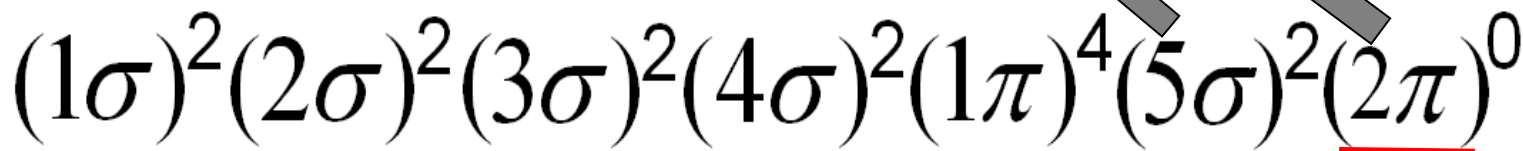
成键三原则：

能量相近，对称性匹配，最大重叠

↑
价轨道

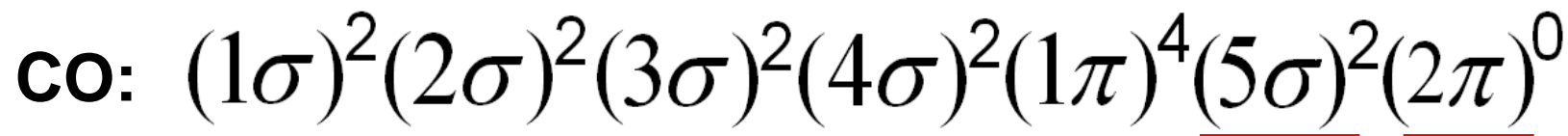
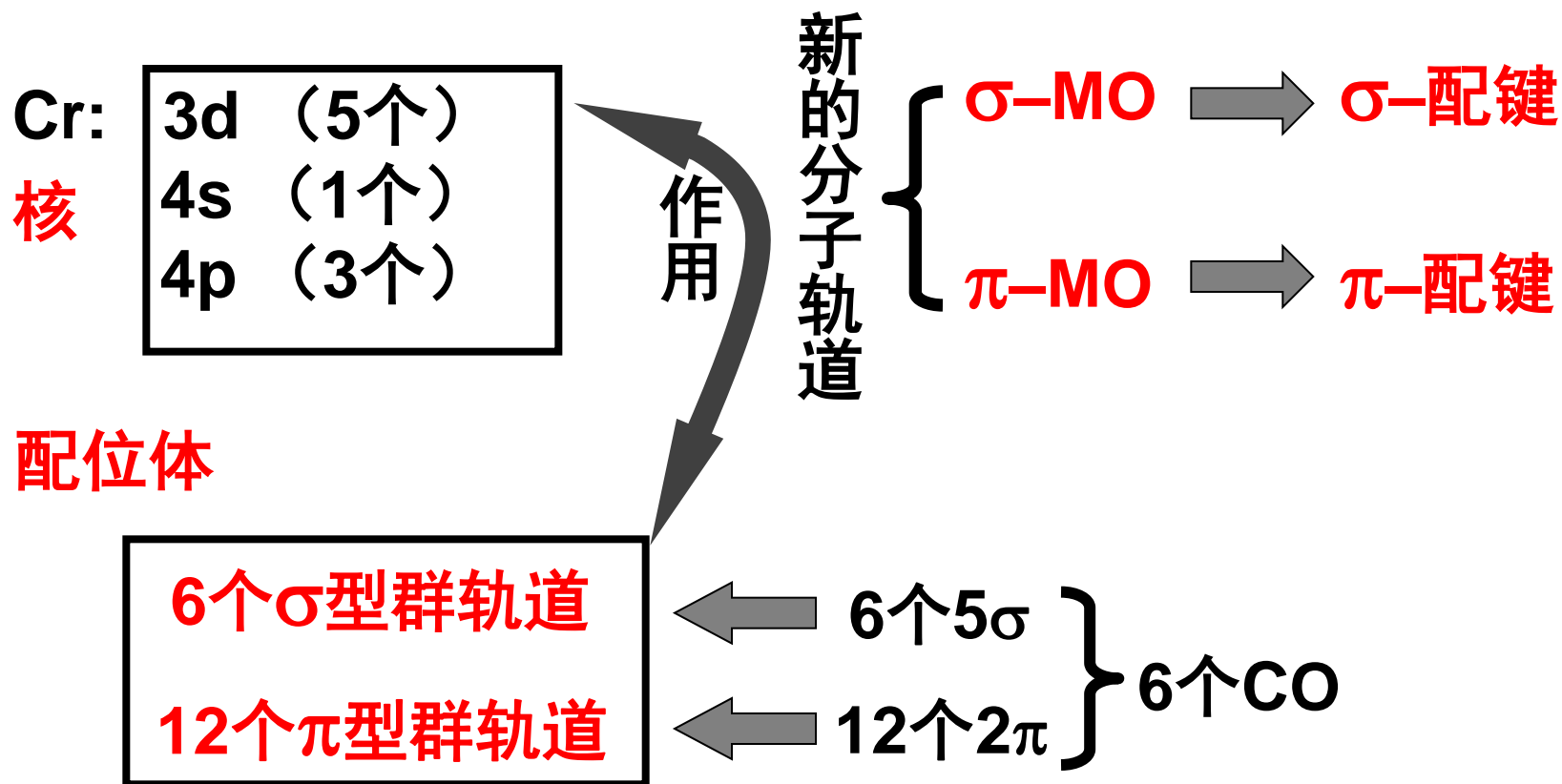
{ 过渡金属 (n-1)d, ns, np
配位体 σ 或 π 型轨道

例：CO分子：





例: $\text{Cr}(\text{CO})_6$



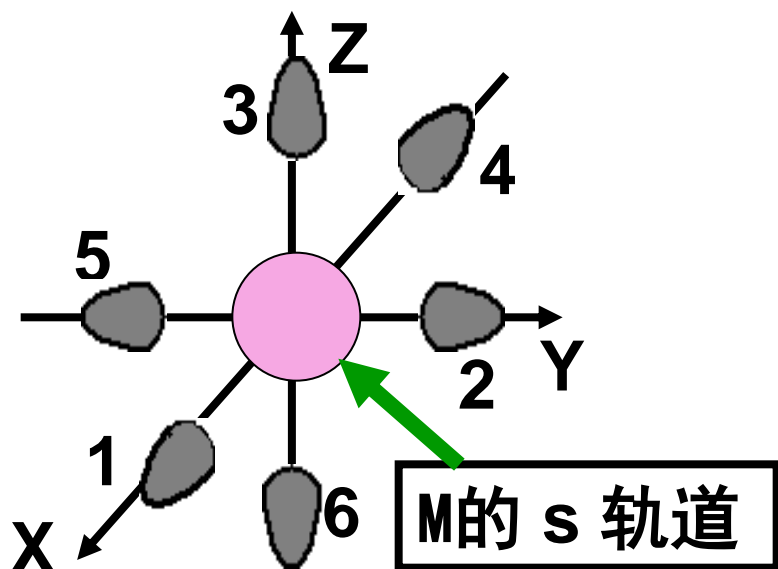


1. 正八面体配合物中的 σ -配键

例: $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 6个 σ 型群轨道

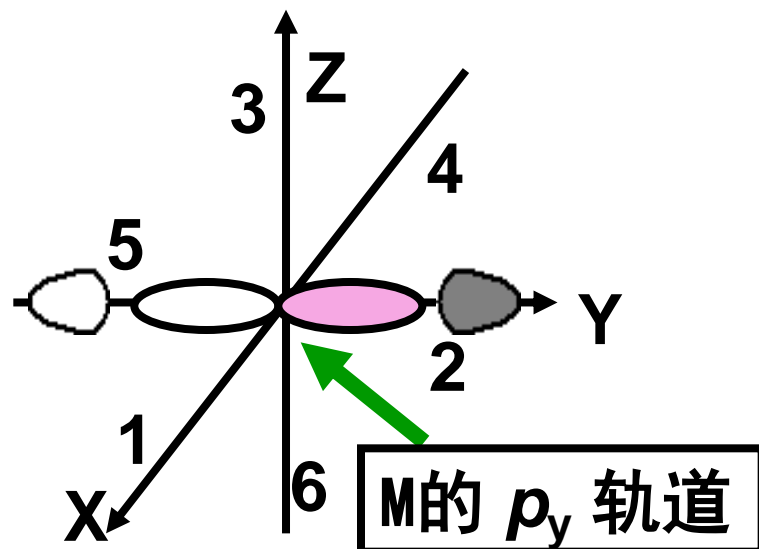
配位体 σ 型群轨道1:

$$L_1^\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$$



配位体群轨道2:

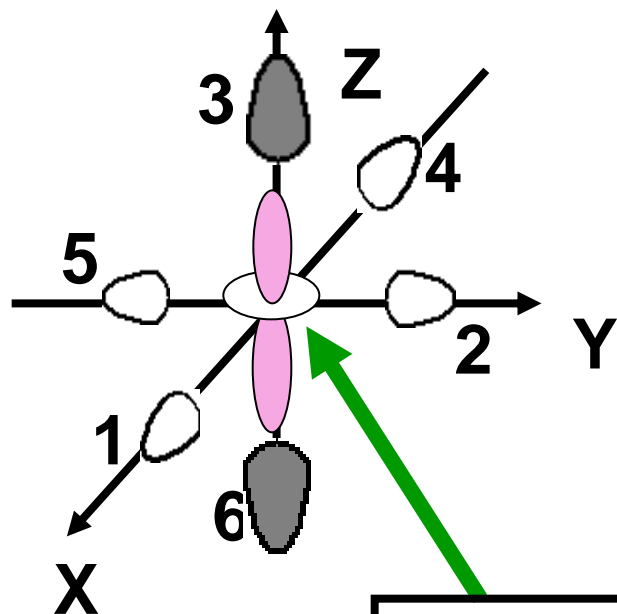
$$L_2^\sigma = \sigma_2 - \sigma_5$$





配位体群轨道3:

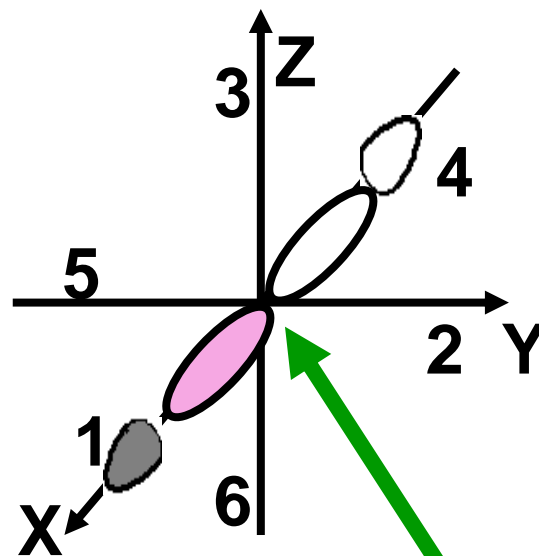
$$L_3^{\sigma} = -\sigma_1 - \sigma_2 + 2\sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 + 2\sigma_6$$



M的 d_{z^2} 轨道

配位体群轨道4:

$$L_4^{\sigma} = \sigma_1 - \sigma_4$$

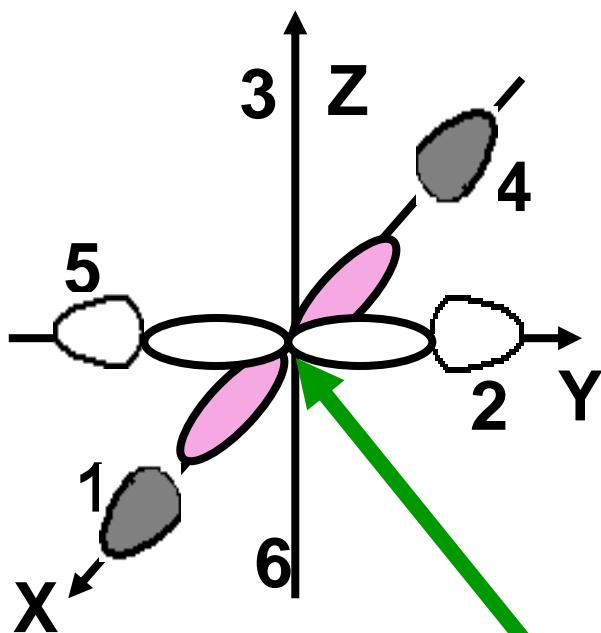


M的 p_x 轨道



配位体群轨道5:

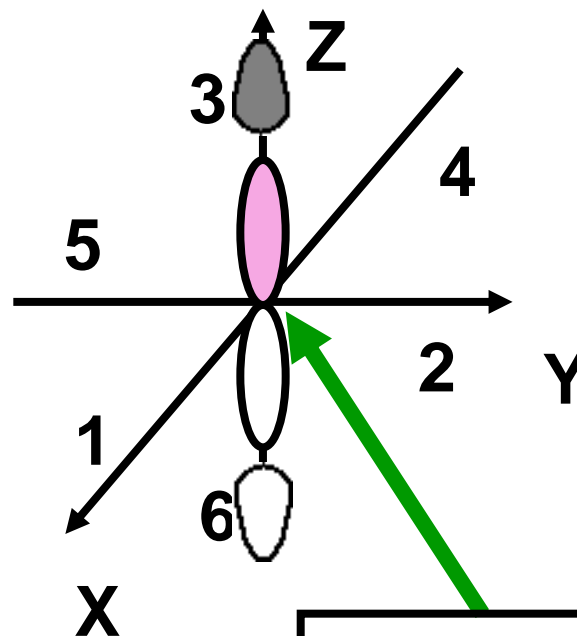
$$L_5^{\sigma} = \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5$$



M的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道

配位体群轨道6:

$$L_6^{\sigma} = \sigma_3 - \sigma_6$$

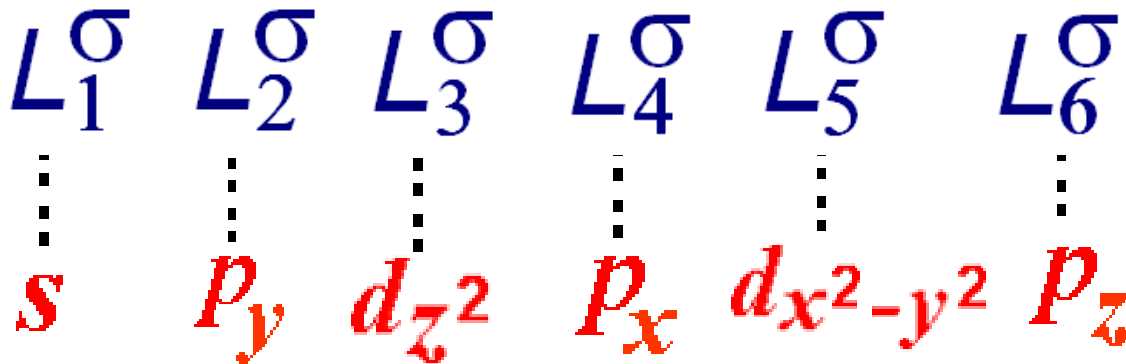



M的 p_z 轨道



配位体
(σ 群轨道)

中心原子




 {

 6个 σ^* -MO反键轨道

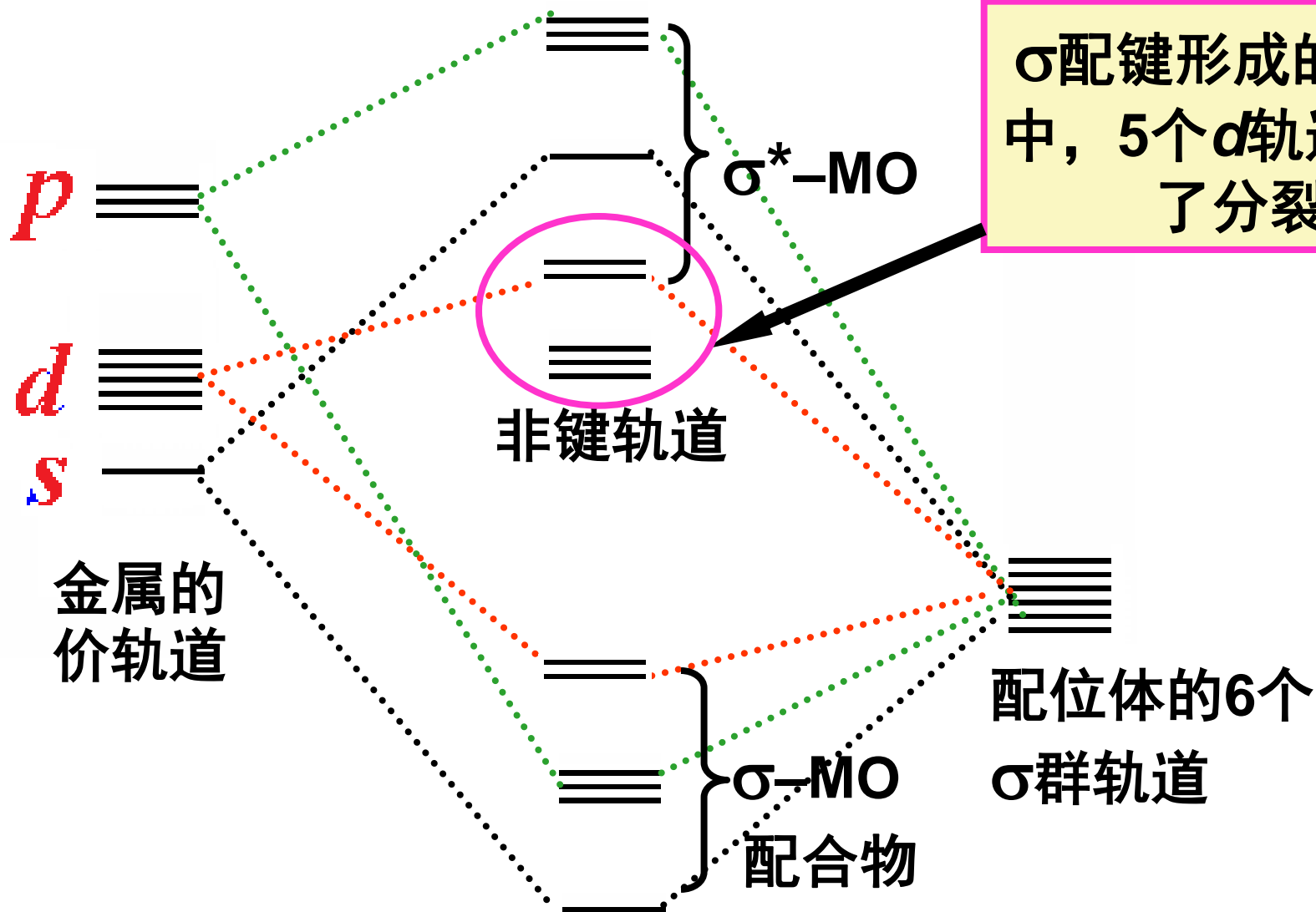
 6个 σ -MO成键轨道

配位体
12电子

与M共享

σ -配键



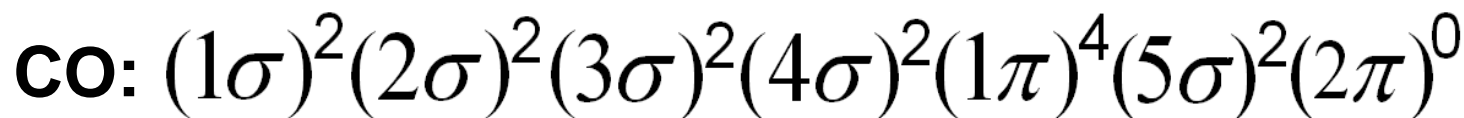


L→M的 σ -配键的形成



2. 正八面体配合物 π -配键

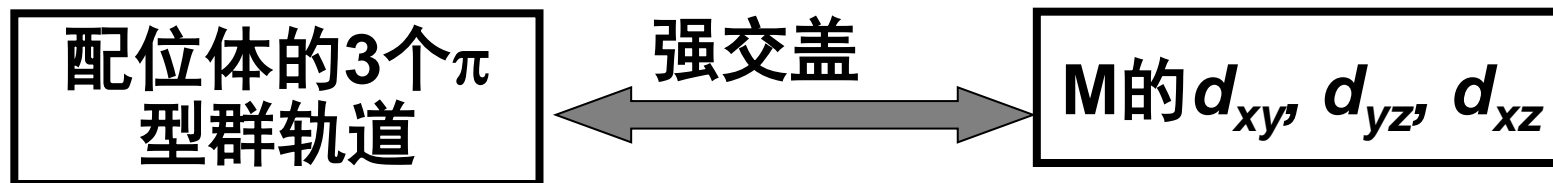
例: $\text{Cr}(\text{CO})_6$



每个CO提供2个 2π 空轨道



6个CO \longrightarrow 12个 2π 轨道 \longrightarrow 12个 π 型群轨道



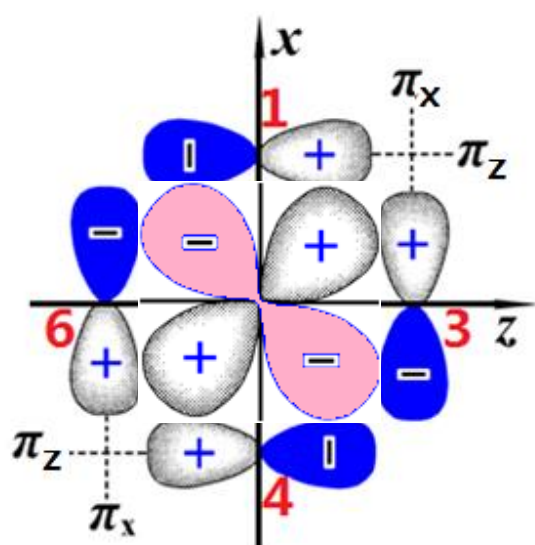
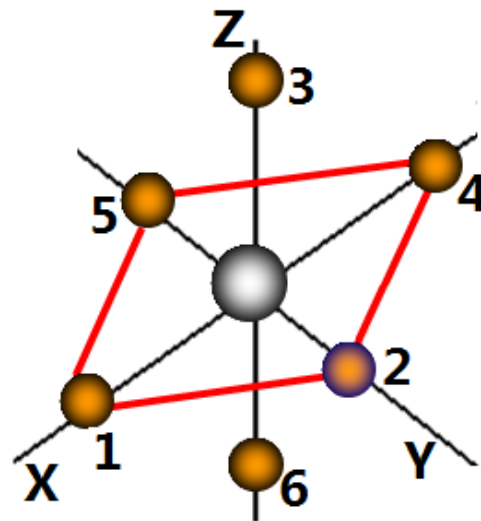


6个CO配体的3个对称性匹配 π 群轨道：

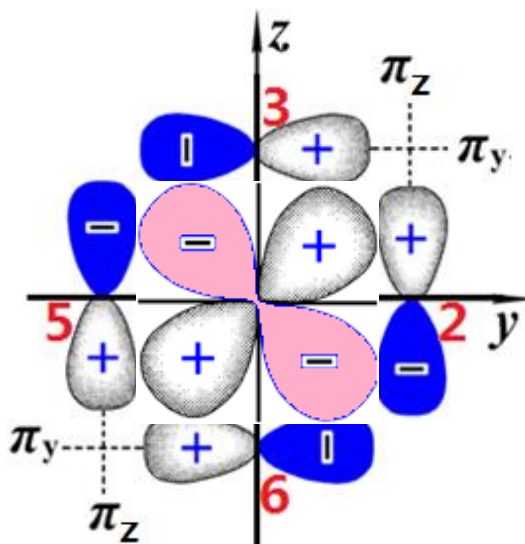
$$L_1^\pi = \frac{1}{2}(\pi_1^z + \pi_3^x - \pi_4^z - \pi_6^x)$$

$$L_2^\pi = \frac{1}{2}(\pi_2^z + \pi_3^y - \pi_5^z - \pi_6^y)$$

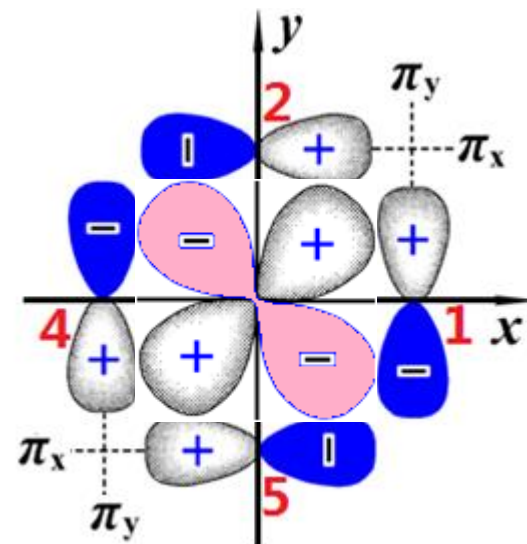
$$L_3^\pi = \frac{1}{2}(\pi_1^y + \pi_2^x - \pi_4^y - \pi_5^x)$$



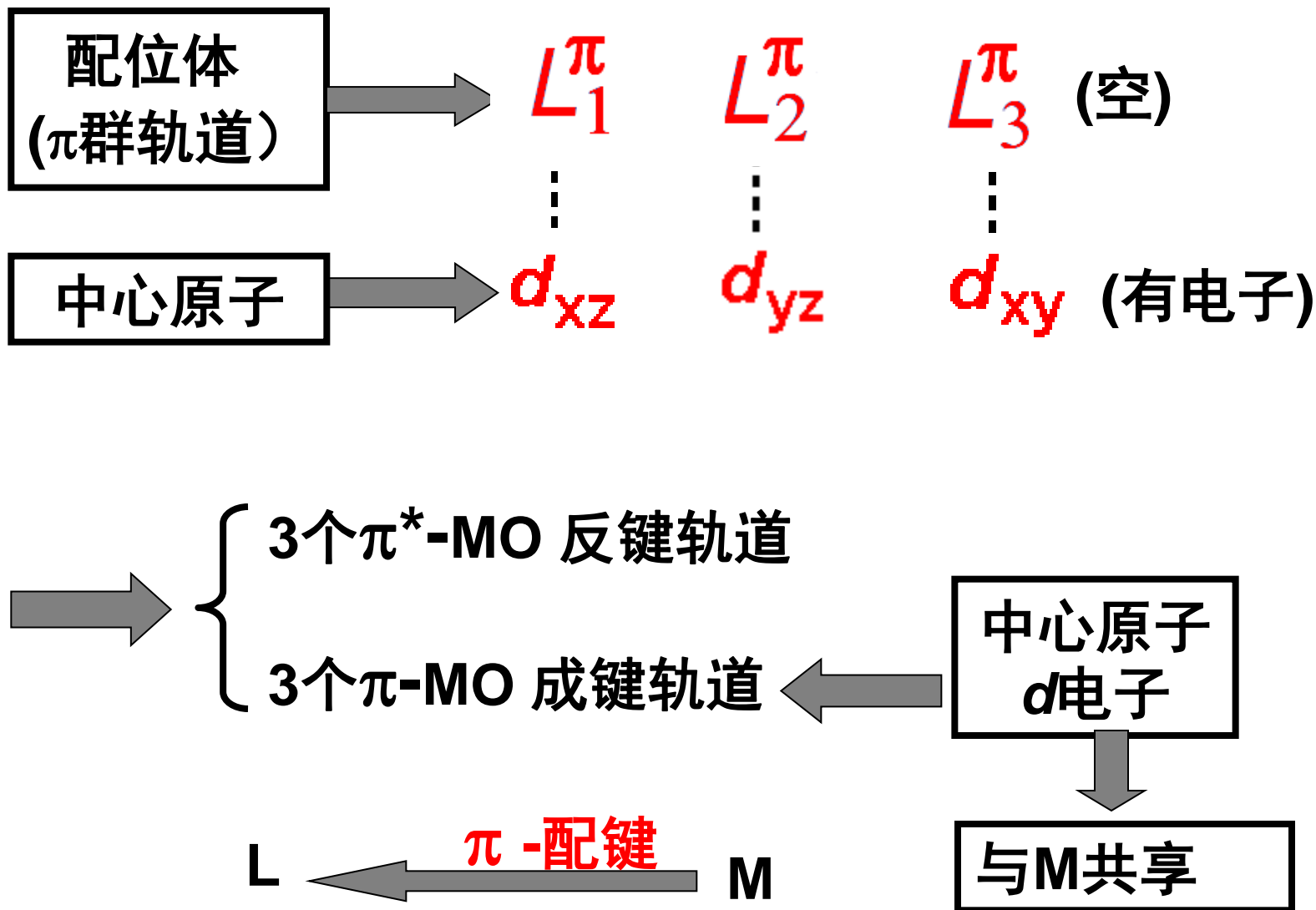
$$L_1^\pi + d_{xz}$$



$$L_2^\pi + d_{yz}$$

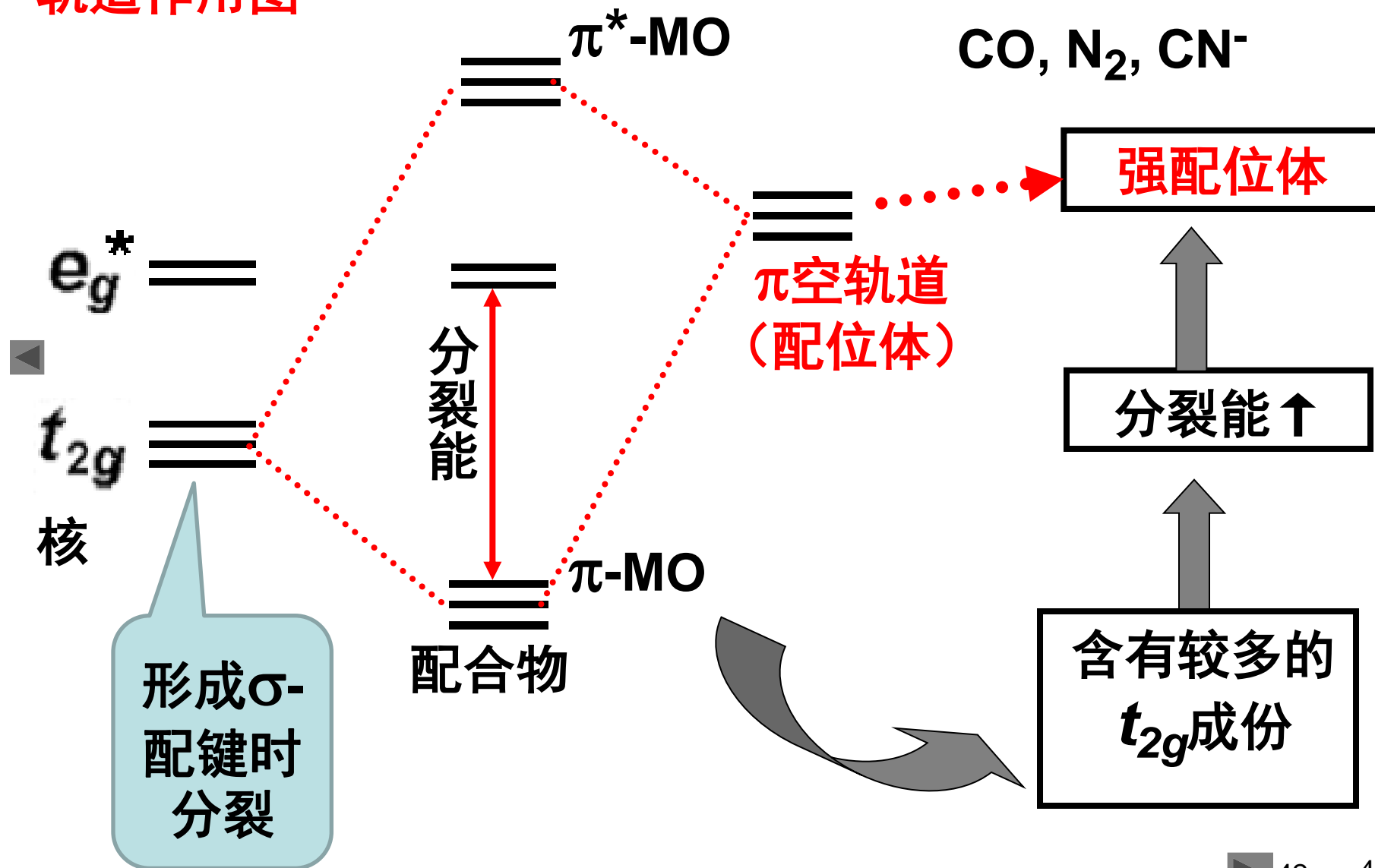


$$L_3^\pi + d_{xy}$$





轨道作用图



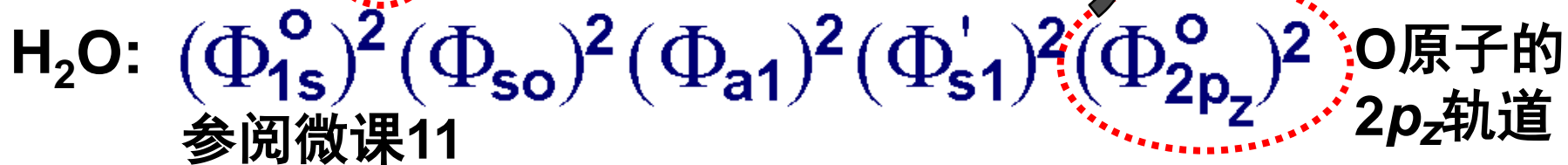
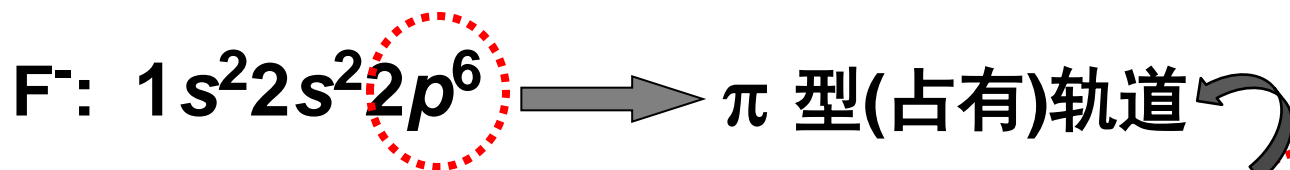
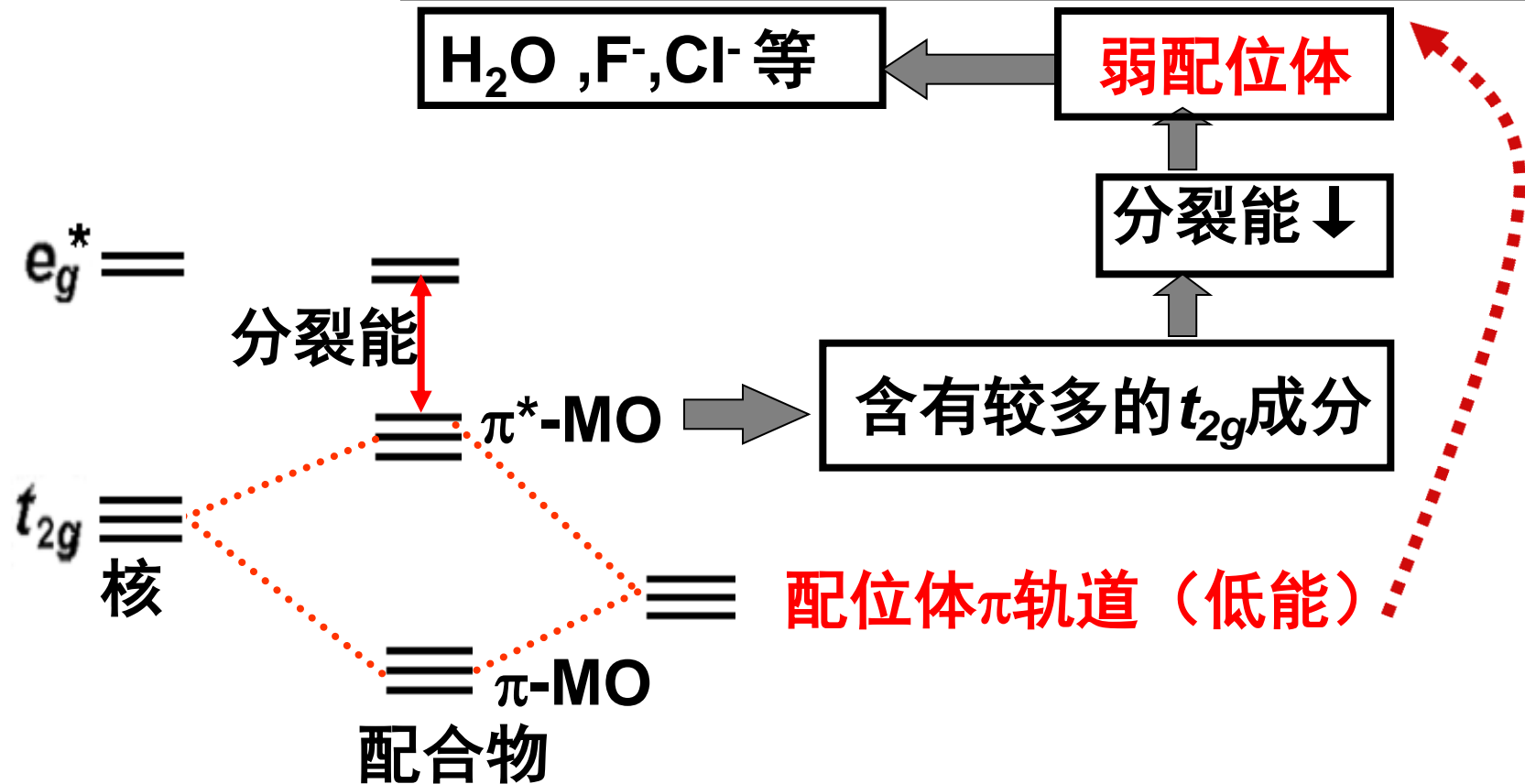


苏州大学

SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》第六章

樊建芬





§ 6.2 CO和N₂配位化合物的结构与性质

6.2.1 羰基配合物

金属原子和所有CO的
价电子总数=18

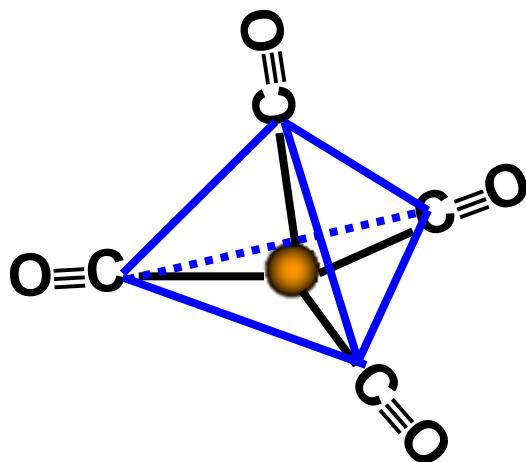
单核配合物

反之，多核配合物

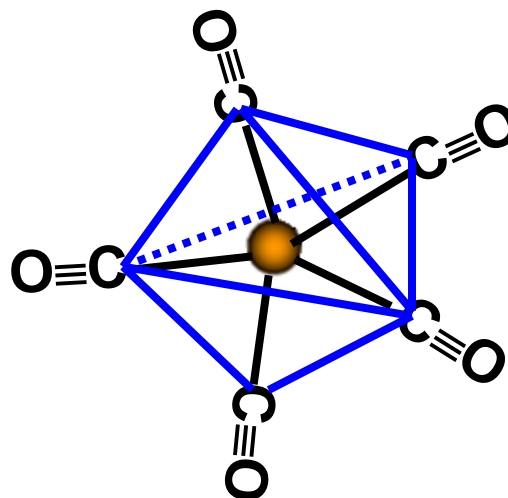
例: Ni, $3d^8 4s^2$, 10个价电子 \longrightarrow Ni(CO)₄ 四面体

Fe, $3d^6 4s^2$, 8个价电子 \longrightarrow Fe(CO)₅ 三角双锥

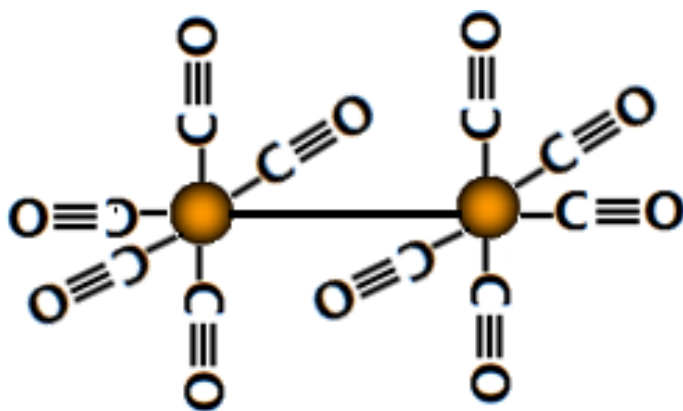
Mn, $3d^5 4s^2$, 7个价电子 \longrightarrow Mn₂(CO)₁₀



Ni(CO)_4 四面体



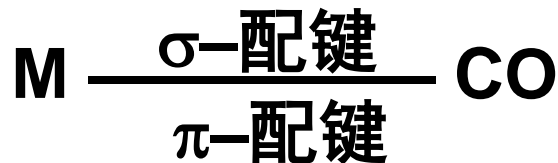
Fe(CO)_5 三角双锥



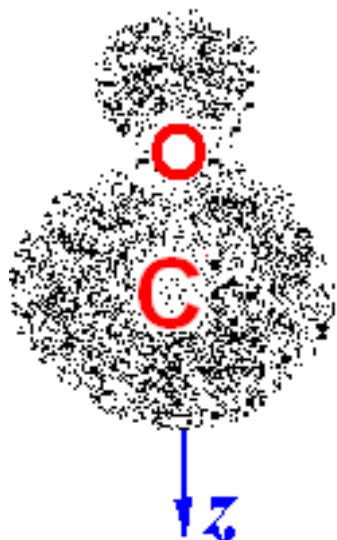
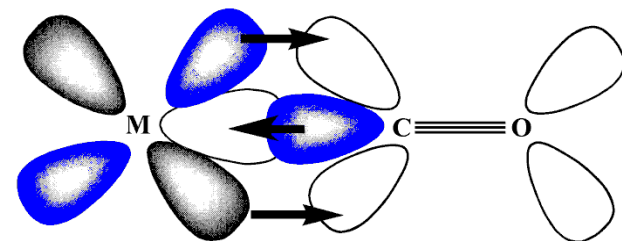
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$



羰基化合物中:



σ - π 电子授受键:
羰基化合物稳定存在的根本原因

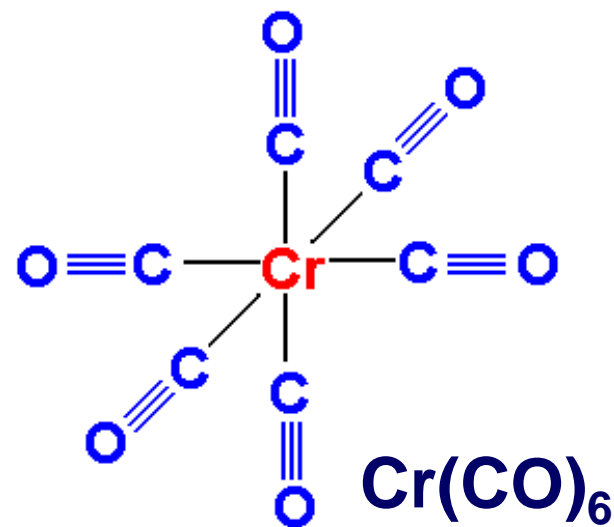


CO: 5σ , 沿 z 轴 (键轴)

端基配位

电子云密
集于C

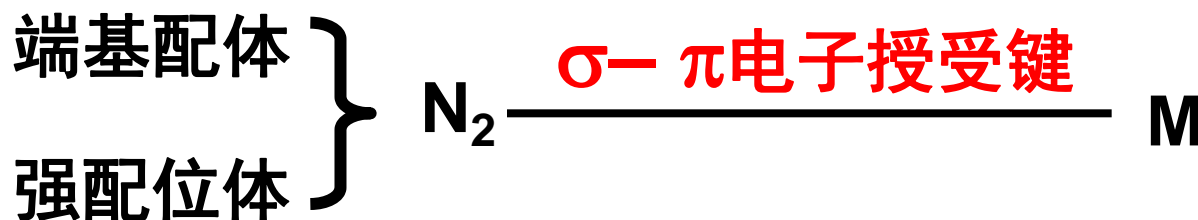
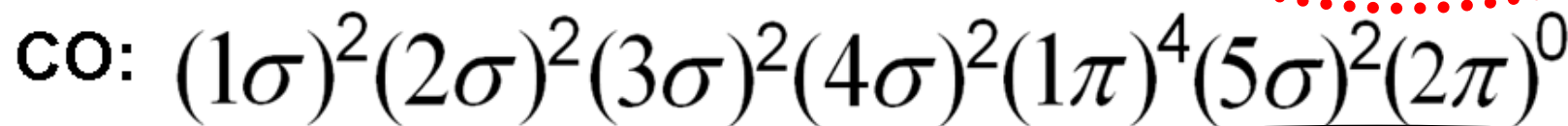
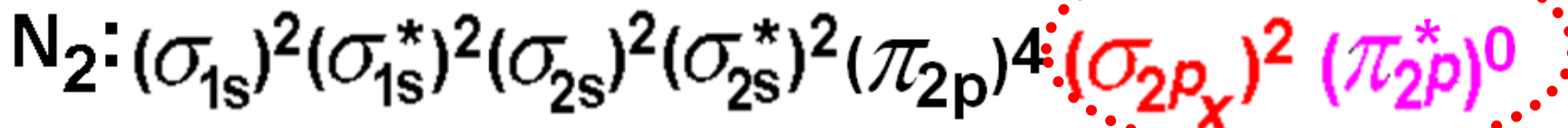
C与M
直接键连





6.2.2 N₂的配合物

二苯基膦

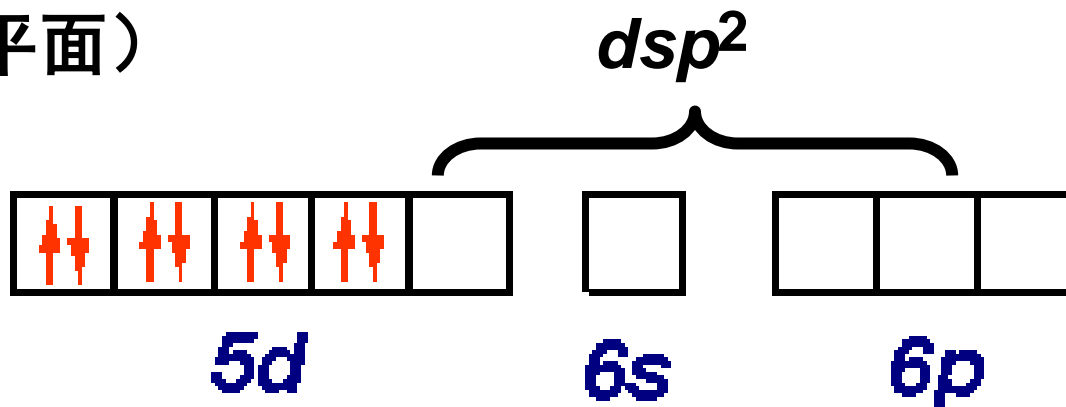






Pt^{2+} : 四配位 (xy平面)

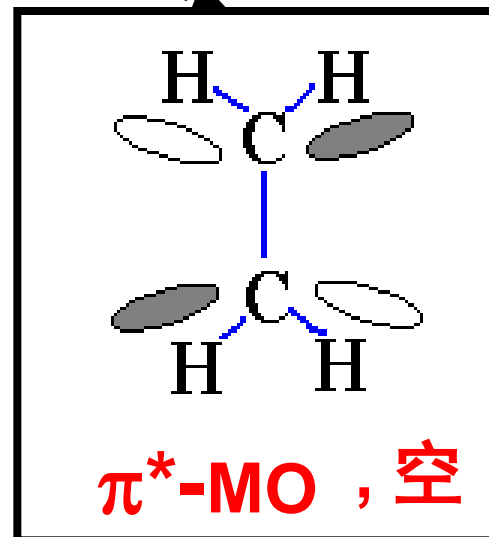
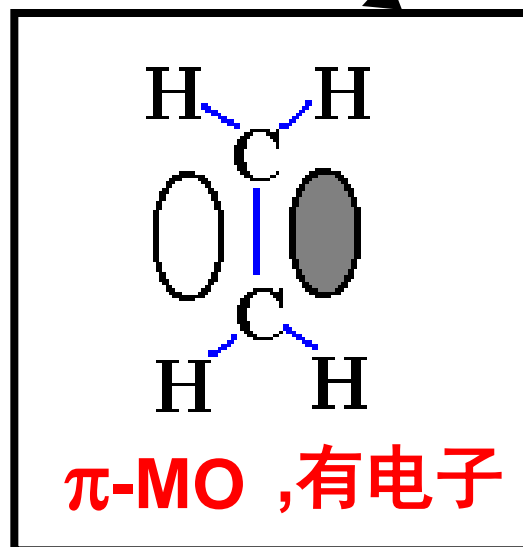
dsp^2

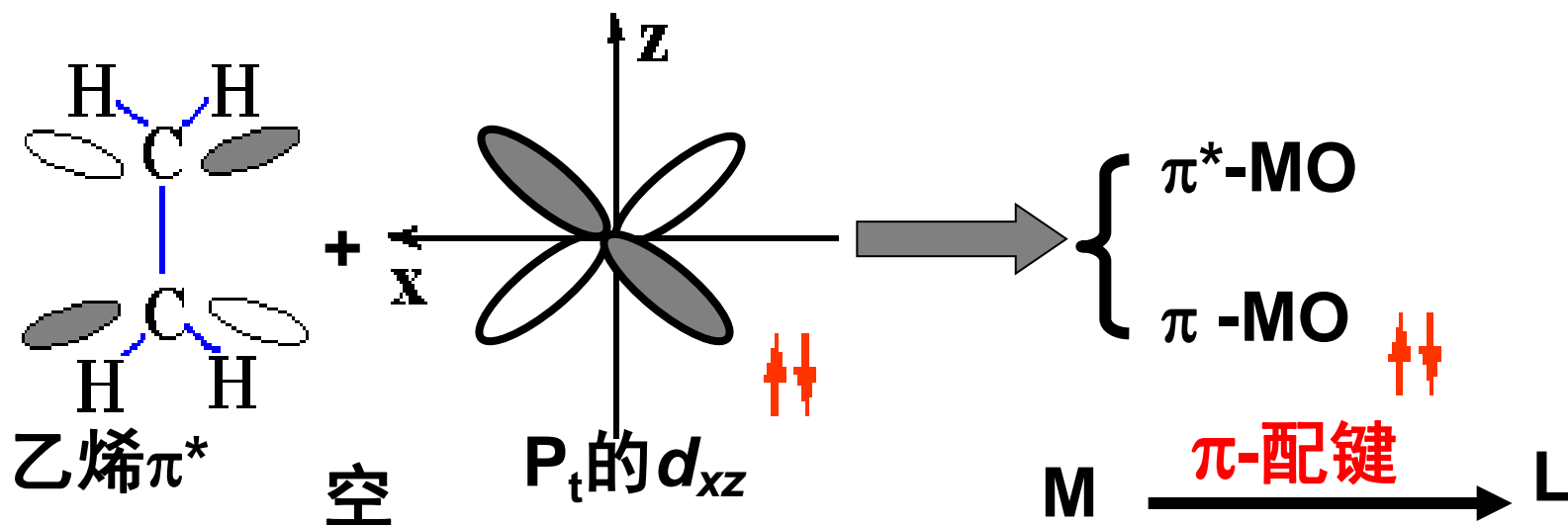
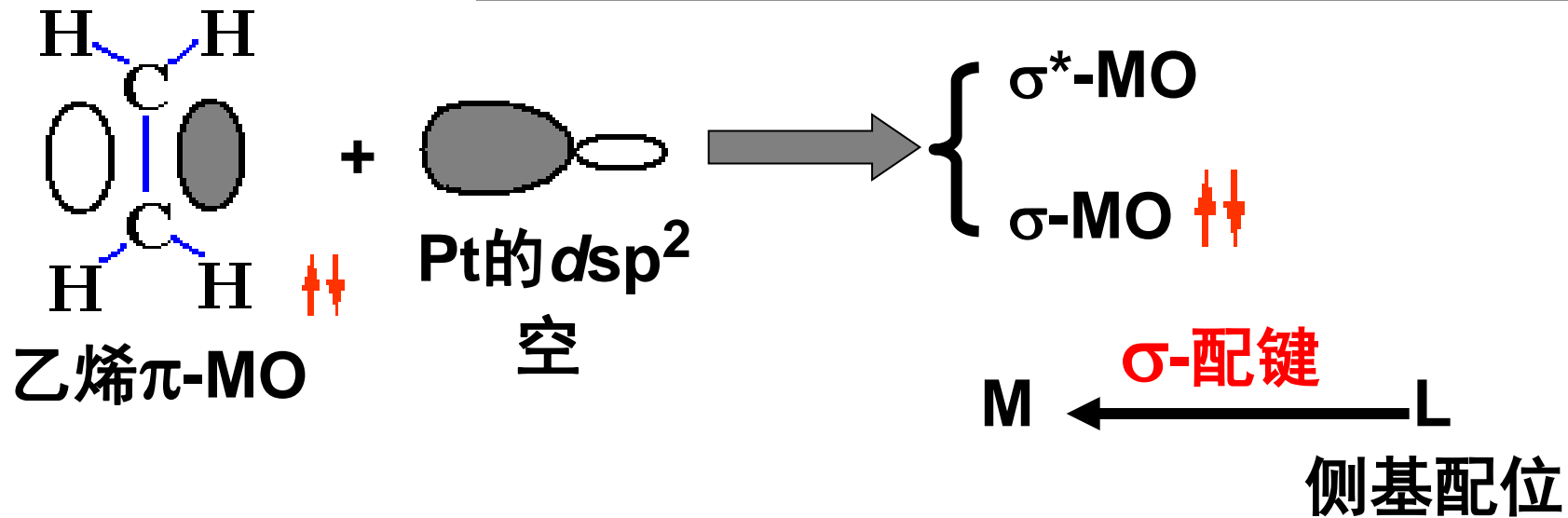


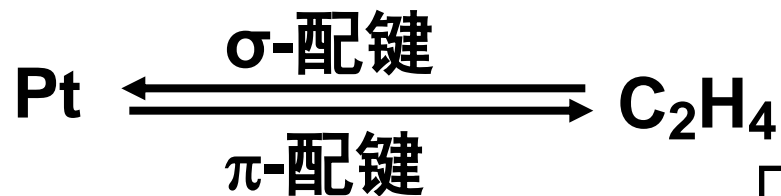
Pt^{2+} 价轨道

5d (有电子) dsp^2 (空)

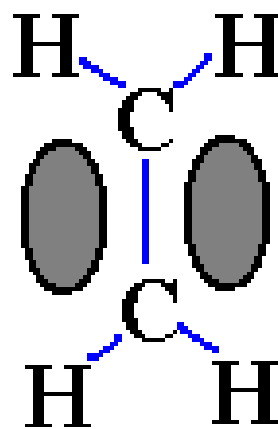
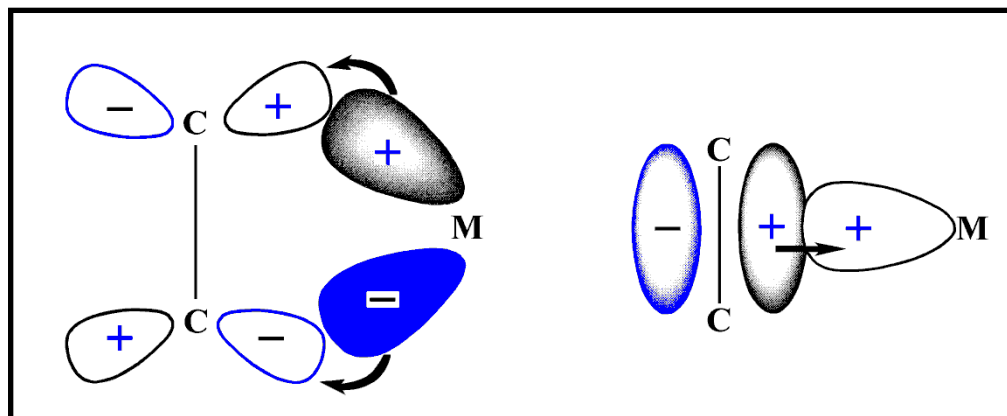
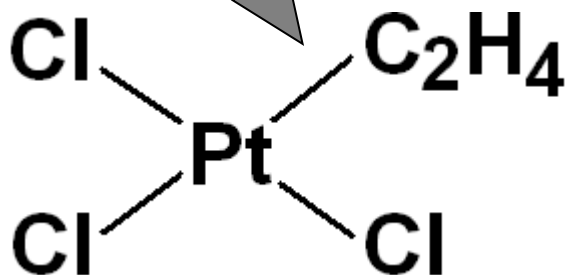
C_2H_4 前沿轨道







σ - π 电子授受键



侧基配位



6.3.2 夹心式配合物

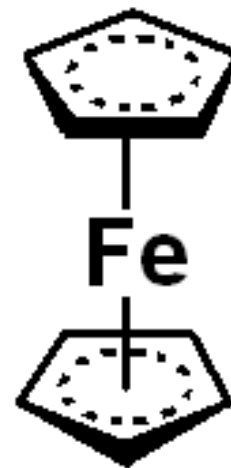
1951 年, Kealy 和Panson在合成富烯(fulvalene) 时, 意外地得到了**二环戊二烯基铁**。

Fisher E O 等用X 射线衍射, 确定其具有 D_{5d} 群。

次年, Wilkinson 和Woodwand 通过红外等手段判断它具有夹心结构 (sandwich structure), 并命名为**二茂铁(ferrocene)**。

Wilkinson 与Fisher 共同获得1973 年诺贝尔化学奖。

二茂铁



交叉式

D_{5d} 群

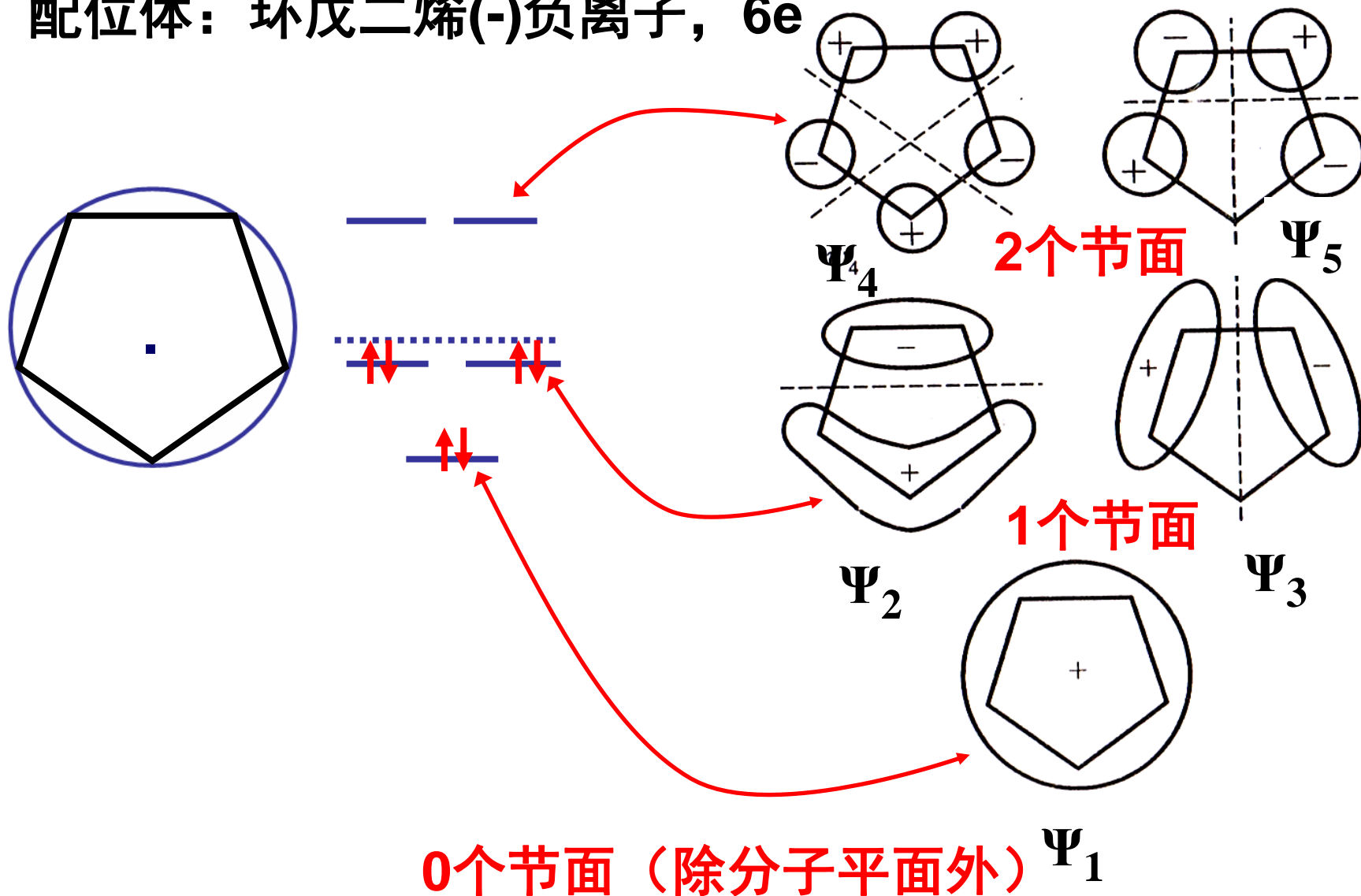


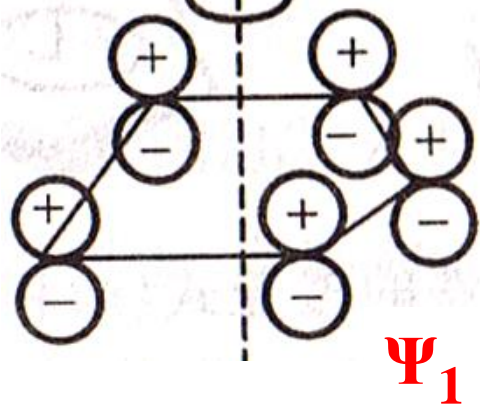
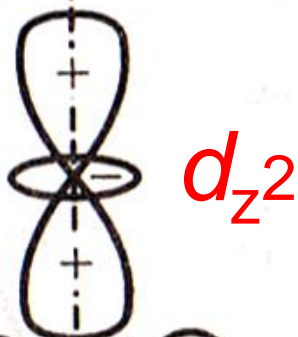
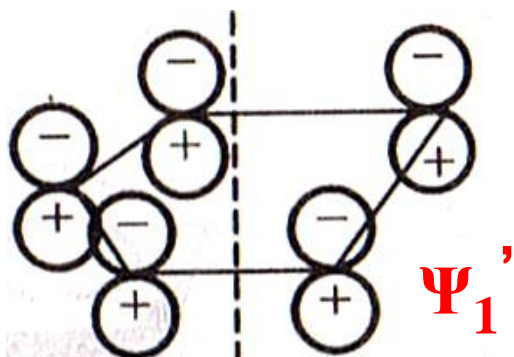
穆斯堡尔谱学数据显示，二茂铁中心**铁原子的氧化态为+2**，每个**茂环带有一个单位负电荷**。因此每个环含有6个 π 电子，符合休克尔规则中 **$4n+2$** 电子数的要求（ n 为非负整数），每个环都有芳香性。每个环的6个电子 $\times 2$ ，再加上二价铁离子的6个d电子正好等于18，**符合18电子规则**，因此二茂铁非常稳定。

二茂铁的发现展开了环戊二烯基与过渡金属的众多 π 配合物的化学，也为**有机金属化学**掀开了新的帷幕。

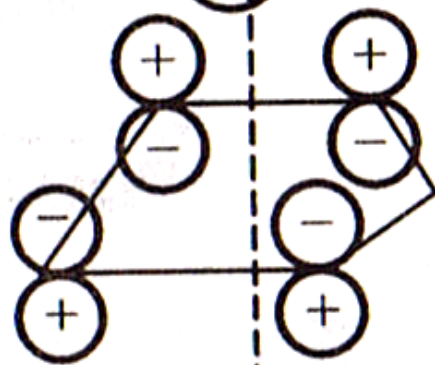
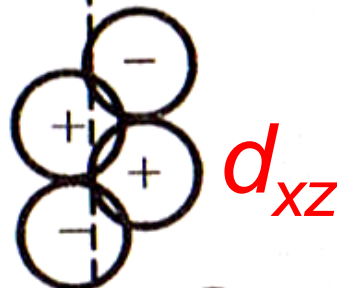
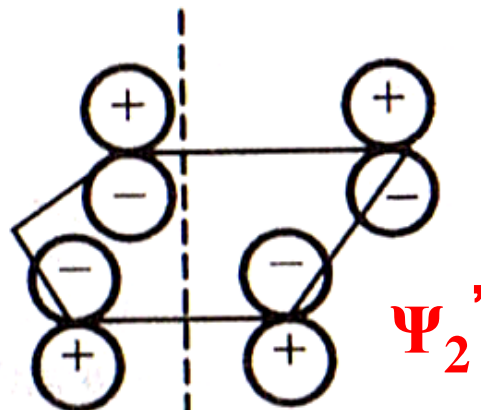


配位体：环戊二烯(-)负离子， $6e$

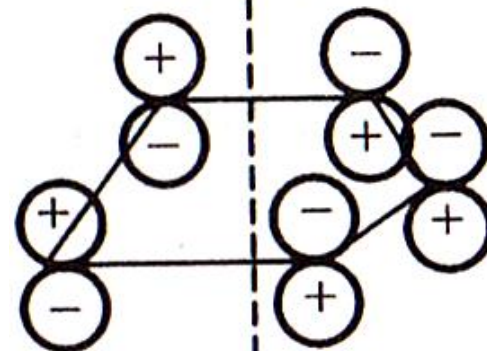
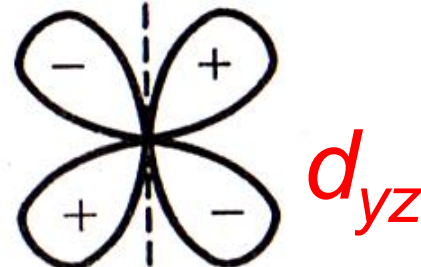
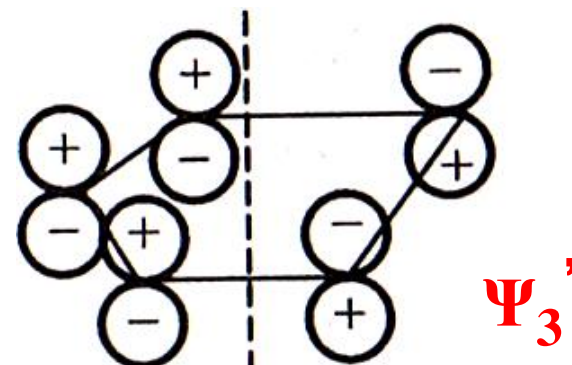




NHOMO



HOMO

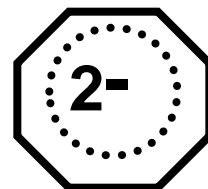
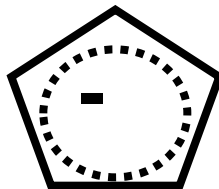
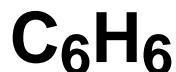
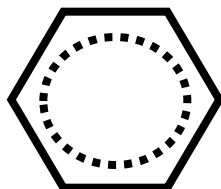


HOMO



二茂铁合成以后，各种过渡金属如**Fe**、**Co**、**Ni**、**Mn**、**Cr**、**W**、**Ru** 等各种共轭环多烯所形成的双层或多层夹心化合物不断合成出来。

配位体：

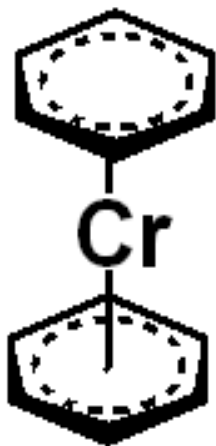


.....

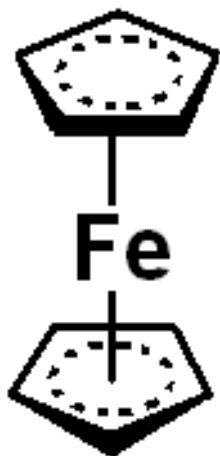
离域大 π 体系 —— 平面



例：二苯铬



二茂铁



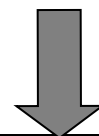
交叉式

D_{5d} 群

三茂铁



键轴垂直于离域 π 体系的平面



夹心结构

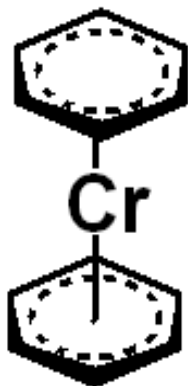
重叠型结构 (D_{5h}) 与交错型结构 (D_{5d}) 间的能垒仅有8-20 kJ/mol。

各构象均可能存在





二苯铬中苯环
与Cr原子之间
如何成键？



能量

分子轨道

$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$E_2 = \alpha + \beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$E_3 = \alpha + \beta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$E_4 = \alpha - \beta$$

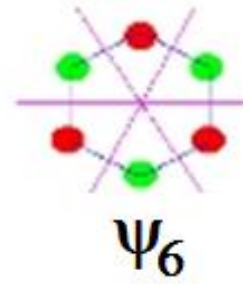
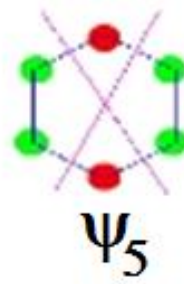
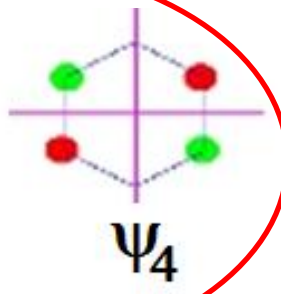
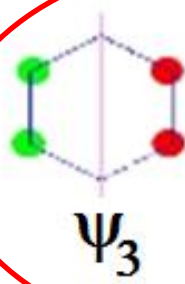
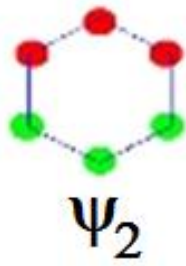
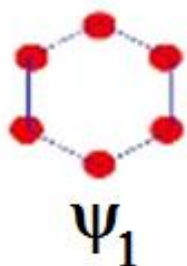
$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$E_5 = \alpha - \beta$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$





过渡金属夹心化合物广泛用作光电功能材料、非线性光学材料、不对称有机合成的催化剂等。

例如： $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me})_2][(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]$ 是第一个被发现的金属有机铁磁性化合物。

又如非线性光学材料二茂铁基团的吡啶季胺盐，其粉末倍频效应为尿素的220 倍。

手性膦基二茂铁胺的金属配合物可用作 β -羟基- α -烷基氨基酸的不对称合成催化剂，对映选择性很高。



§ 6.4 原子簇化合物的结构与性质

- 具有**金属—金属键**的多核化合物
- 具有**非金属—非金属键**的多核化合物

本节：过渡金属簇合物及碳簇合物C₆₀等。

6.4.1 过渡金属簇合物

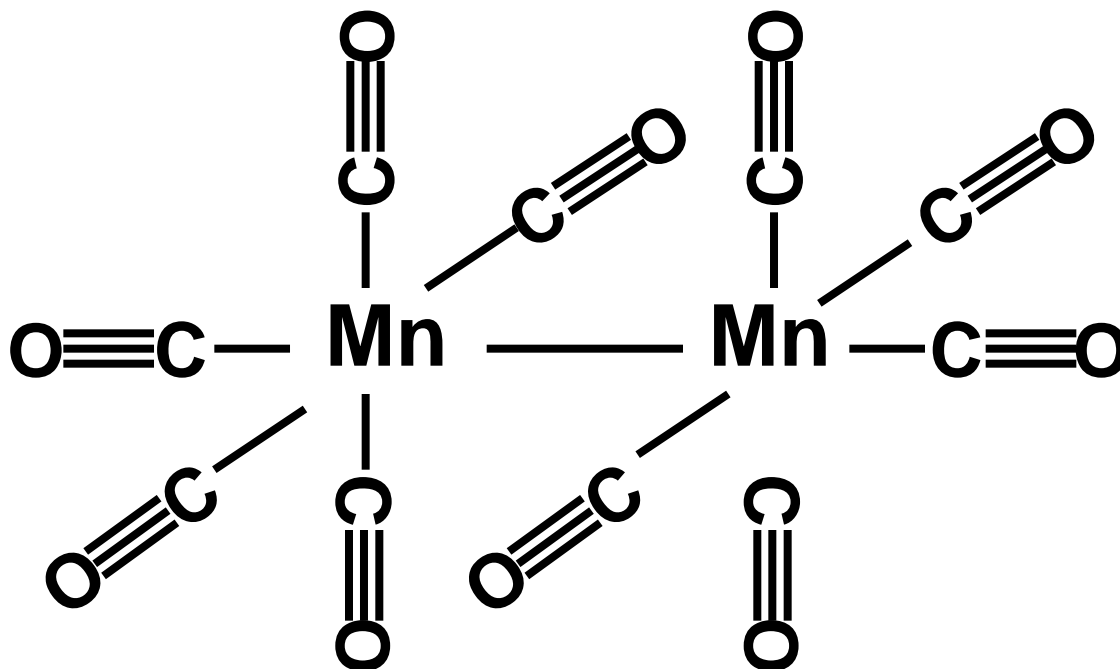
6.4.1.1 三种分类方法

- ① 羰基簇和非羰基簇
- ② 低核簇和高核簇
- ③ 同核簇和异核簇



双核簇合物 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

属于低、同核羰基簇合物。





6.4.1.2 簇合物的18电子规则和核骨架的几何构型

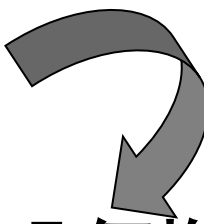
18电子规则:

$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e)$$

n : 金属原子数 (适用于: $n \leq 4$)

N_e : 配位体提供的配位电子 + 金属价电子

N_{M-M} : 金属键数目



判断簇合物的几何构型

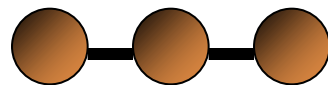


$n=3$



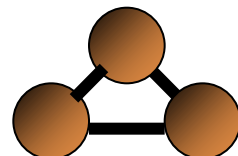
$N_{M-M}=2$

线性



$N_{M-M}=3$

三角形



$n=4$



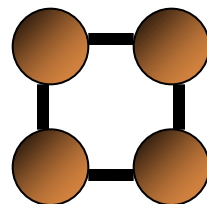
$N_{M-M}=3$

线性



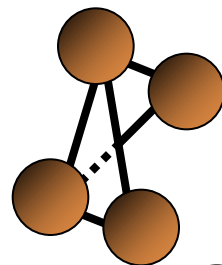
$N_{M-M}=4$

方形



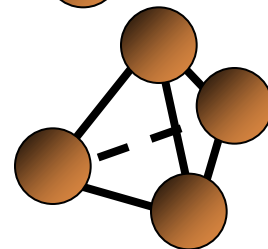
$N_{M-M}=5$

蝶形



$N_{M-M}=6$

四面体形





例1: $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

Co: $3d^7 4s^2$, 价电子9个

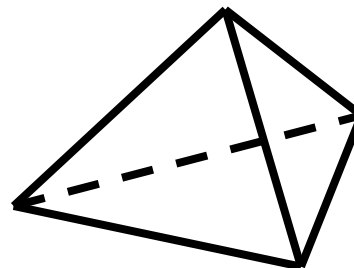
CO: 各提供2个配位电子

$$N_e = 9 \times 4 + 2 \times 12 = 60$$

$$N_{M-M} = \frac{1}{2} (18n - N_e) = \frac{1}{2} (18 \times 4 - 60) = 6$$

四个Co原子构成一正四面体。

整个分子结构？



例2: $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$

Os: $5d^66s^2$, 价电子8个

CO: 提供2个配位电子

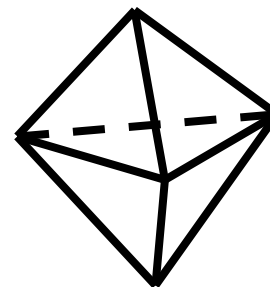
$$N_e = 8 \times 5 + 2 \times 16 = 72$$

$$N_{M-M} = \frac{1}{2}(18n - N_e) = \frac{1}{2}(18 \times 5 - 72) = 9$$

5个Os原子构成一三角双锥。

整个分子结构？

P201 表6.6





6.4.2 碳笼烯

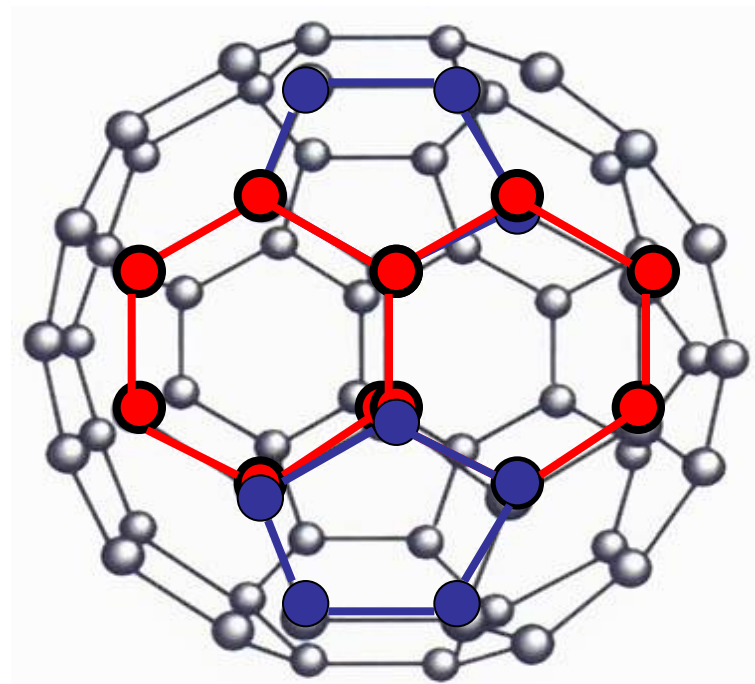
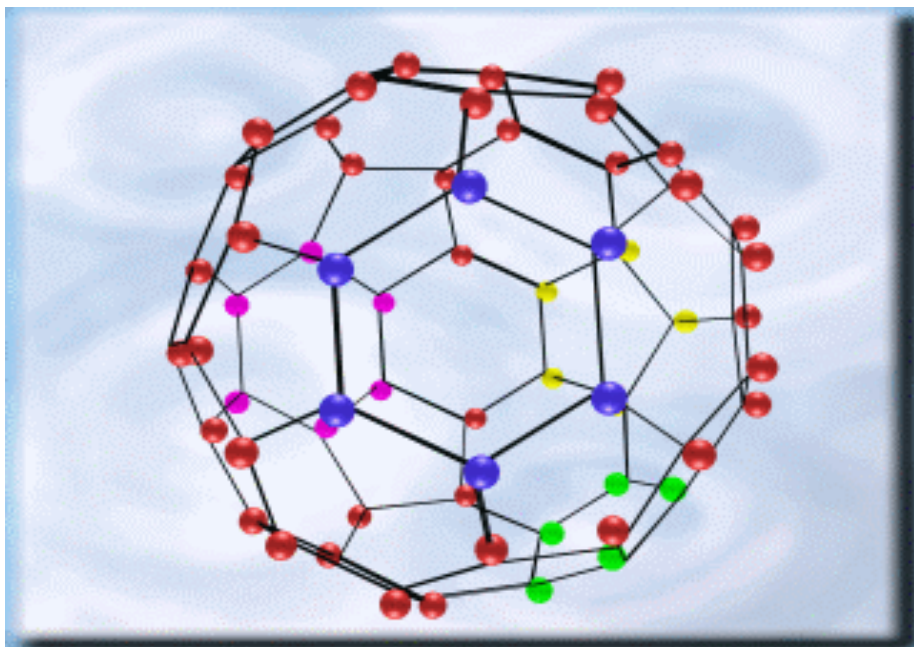
1985 年, Kroto H W 和Smalley R E 等用时间飞行质谱在激光轰击石墨所得蒸气中发现了含量最高的C₆₀, 并建议它为足球状几何构型。

1990 年, Kratschmer W 等用红外确定了C₆₀分子结构。

1996 年, Curl R F Jr 、Kroto 和Smalley 为此荣获诺贝尔化学奖。

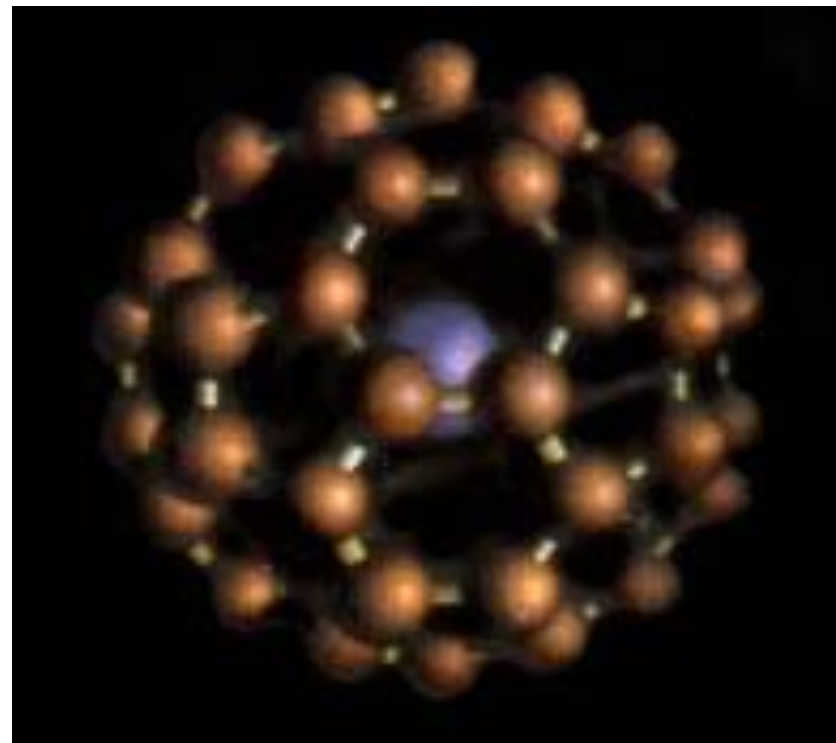


C_{60} 结构如足球，由12个五元环和20个六元环围成，碳原子位于这32面体的60个顶点。





每个C 取 sp^2 杂化，与相邻的3个C形成 σ 键，剩余的垂直于球面的 p 轨道在笼面外“肩并肩”形成离域 π 键。

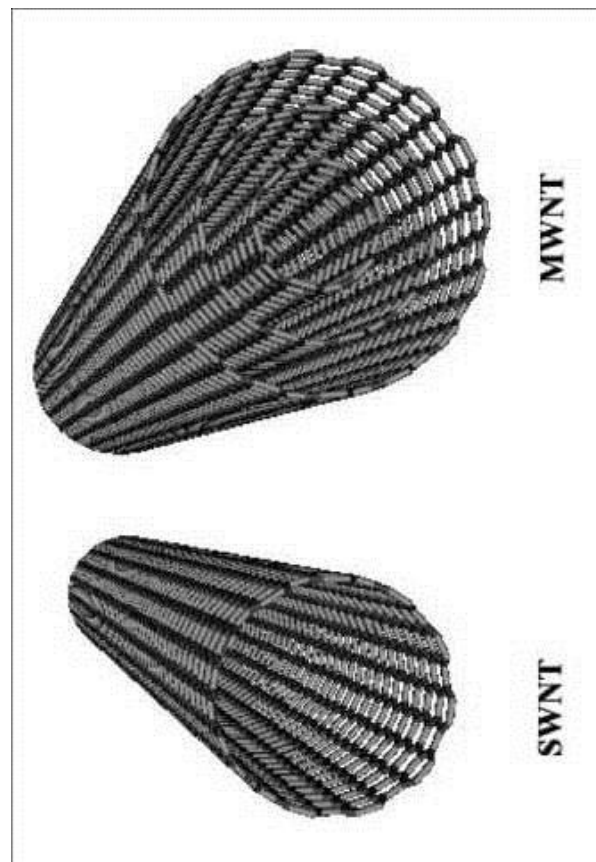
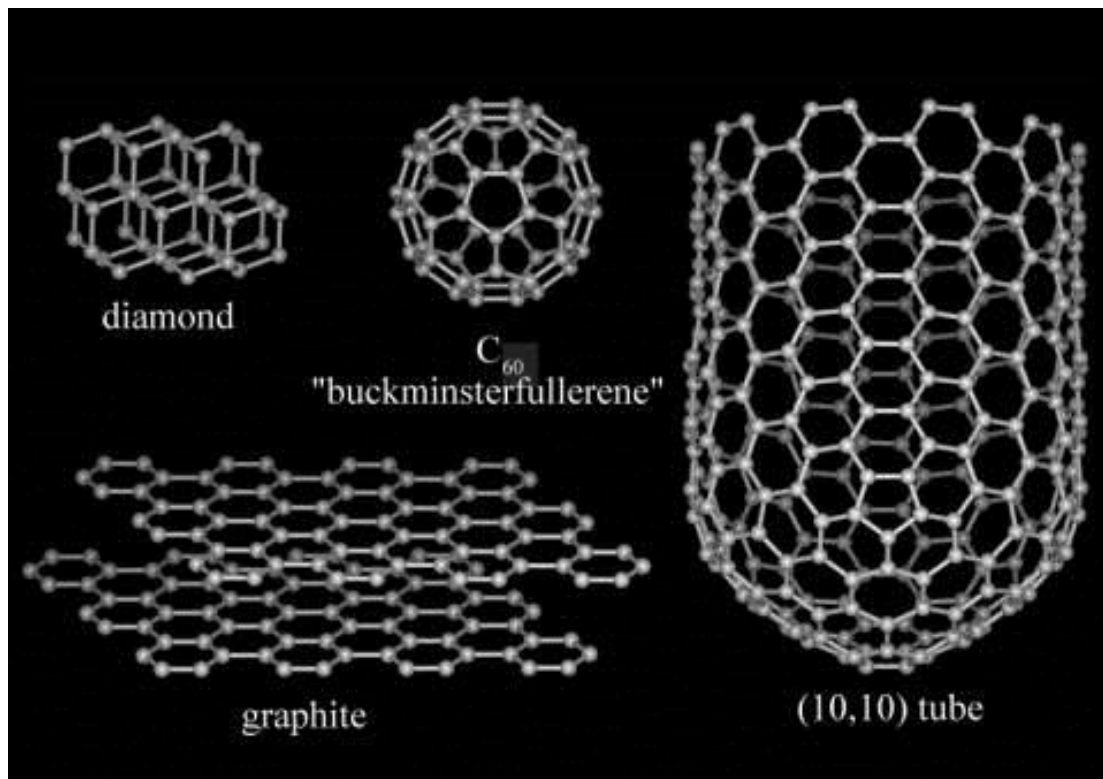


这个离域 π 键的骨架是非平面的，所以 C_{60} 的芳香性较弱，具有较强的反应性，可发生加成、聚合反应。金属原子可进入笼内形成 C_{60} 为外壳的包合物。



研究发现碱金属掺杂后的C₆₀具有超导性，超导转变温度为18 K。

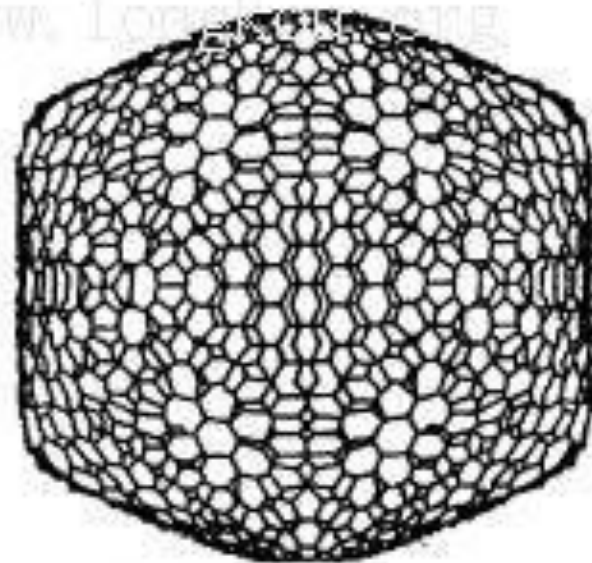
1991 年Iijima S 发现了管型高碳原子簇，即纳米碳管或巴基管，它们有单层与多层之分。





1992 年, Ugrate D 用电子轰击石墨, 发现多达70-80 层同心笼型的巴基葱, 即**多层巴基球**。

1997 年, Jacobsen R L 和 Monthieux M 发现了锥型高碳原簇, **巴基锥**。



巴基葱结构示意图

同年, Liu J、Dai H J 和Hafner J H 观察到由碳管卷成的轮胎状的**巴基胎**。

1996 年, Curl R F Jr 、Kroto 和Smalley 为此荣获诺贝尔化学奖。