

# Vodikove veze s metalima

KUI – 9/2006

Prispjelo 23. svibnja 2005.

Prihvaćeno 24. listopada 2005.

N. Raos i G. Pavlović\*

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada,  
Ksaverska c. 2, p. p. 291, HR–10001 Zagreb, Hrvatska

\* Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu,  
Pierottijeva 6, HR–10000 Zagreb, Hrvatska

Vodikova veza u kojoj atom metala sudjeluje kao donor ili akceptor vodika samo je jedan oblik interakcije vodika s metalnim centrom, pa je stoga vodikovu vezu s metalom teško razlikovati od drugih vodikovih interakcija, posebice agostičkih. U ovom pregledu razmatraju se specifična obilježja vodikovih veza u kojima sudjeluje metal, i to sa stajališta strukturne kemije te molekularne spektroskopije (IR, NMR). Prikazane su vodikove veze tipa  $M\cdots H-D$  i  $M-H\cdots A$  u kompleksima teških metala (Pt, Pd, Ir, Co, Rh, Ni, Cu, Ag, Os) s aromatskim (naftalenskim, kinuklidinskim, benzokinolinskim) i nearomatskim ligandima (ugljikov monoksid, tricijanofosfin) kao i u sendvičnim i polusendvičnim spojevima.

Ključne riječi: *Polusendvični kompleksi, interakcije na 3 središta, platinini kompleksi*

## Uvod

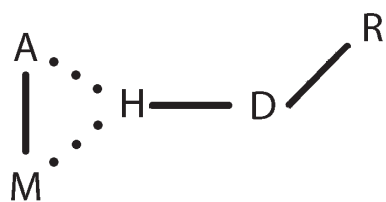
Vodikova veza stara je i nova tema. Stara je to tema jer vodikova je veza poznata kemičarima još od 1920. godine<sup>1</sup> – i odonda je ušla u sve kemijske knjige, počevši od udžbenika za osnovnu školu. Nova je pak tema zato jer se svakim danom otkrivaju nove vrste te osebujne nevezne interakcije. Iako naslućena još 1936. vodikova veza tipa  $C-H\cdots A^*$  dokazana je istom 1962. godine, da bi sve do naših dana zbunjivala kemičare.<sup>2</sup> Postojanje vodikove veze sa  $sp^3$  kisikovim atomom u esterskoj vezi jasno je dokazano tek nedavno (2004.),<sup>3</sup> dok su prethodna istraživanja, zbog nedostatka kristalografskih podataka, mogla dokazati samo postojanje vodikove veze sa  $sp^2$  kisikovim atomom karboksilne skupine.<sup>4</sup> Oba su navedena slučaja<sup>2-4</sup> tipična: postojanje vodikove veze nove vrste ne može se dokazati pretragom kristalografskih baza podataka sve dok se ne pronađe statistički značajan broj struktura koje je mogu potvrditi. Zadovoljavanje općega (geometrijskog) uvjeta za postojanje vodikove veze ( $D-H-A > 90^\circ$ ,  $D\cdots A < r_{vw}(D) + r_{vw}(A)$ )<sup>5</sup> često nije dostatno jer uz povoljnu geometriju vodikova veza mora imati i povoljnu energiju. Vodikova veza pridonosi stabilnosti molekule tipično 12 – 20  $\text{kJ mol}^{-1}$ , no vodikove veze mogu biti izrazito jake (200  $\text{kJ mol}^{-1}$ ),<sup>6,7</sup> ali i izuzetno slabe (3 – 10  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), poput spomenutih veza tipa  $C-H\cdots A$ .<sup>2</sup> No kako je energiju vodikove veze često vrlo teško izračunati s prihvatljivom točnošću (molekularno-mehanički<sup>8</sup> ili kvantno-kemijski<sup>9-15</sup>), presudni dokaz za postojanje takve veze postaje spektar, IR ili NMR. Stoga poplavu znanstvenih članaka o vodikovoj vezi možemo zahvaliti ne samo sve većem broju riješenih kristalnih struktura nego i napretku spektroskopije.

Spomenute teškoće ogledaju se i za vodikove veze o kojima je riječ u ovome članku.<sup>16-18</sup> U kompleksima metala s organskim ligandima dugo se nije uočavala geometrija koja bi ukazivala na interakcije u kojima metalni centar djeluje kao donor ( $M-H\cdots A$ ) ili akceptor protona ( $D-H\cdots M$ ). Tek su sredinom 90-ih godina prošloga stoljeća o tome počeli pisati *Lee Brammer* i *Dario Bragga*. Vodikove veze s metalima svakako pripadaju tipu nekonvencionalnih, pa stoga i slabih vodikovih veza.

Razlog zašto su vodikove veze s prijelaznim metalima ostale tako dugo nezapažene najvjerojatnije leži u činjenici što se metalni centar oku kemičara čini nedostupan vodikovoj vezi. Atom ili ion metala je, prvo, okružen ligandima ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}\dots$ ) i drugim polarnim atomima i skupinama ( $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{S}\dots$ ) koje se natječu sa središtem koordinacijskog poliedra za vodikov atom. To često dovodi do stvaranja polifurkiranih vodikovih veza u takvim, elektroničkim bogatim sustavima. U polifurkiranim vodikovim vezama s metalom često je narušena usmjerenost svojstvena uobičajenim dvocentričnim vodikovim vezama, ali se ujedno postiže “očvršćivanje” ili “pojačanje” takvih veza tzv. Gulliverovim efektom. *Dario Bragga* i koautori nazvali su takvu interakciju “međumolekularnom mnogosredišnjom heteroakceptorskom vodikovom vezom” (*intermolecular multi-center hetero-acceptor hydrogen bond*, IMH). Takva veza, IHM, nema svog analoga u svijetu organskih molekula<sup>19</sup> (slika 1).

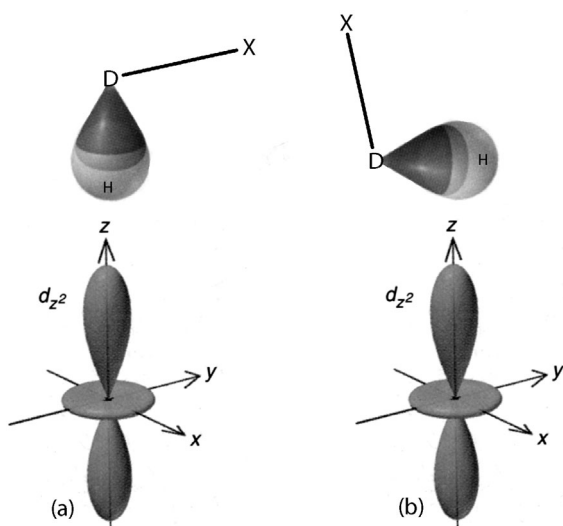
Druga je pak prepreka stvaranju vodikove veze u tome što metal može ući s vodikom u *agostičku interakciju*.<sup>20-24</sup> Iako se – formalno gledajući – agostička interakcija može smatrati vodikovom vezom (jer i ona je interakcija triju središta,  $D-H\cdots M$ ), od vodikove se veze razlikuje po tome što atom metala leži okomito na vezu  $D-H$ . Agostičke se interakcije stoga mogu smatrati “vezom” metala  $M$  s vezom  $D-H$ , pa su spojevi s agostičkim interakcijama analogni kompleksima metala s molekularnim vodikom,  $M(\text{H}-\text{H})$ . Nadalje, agostičke

\* Vodikova se veza općenito označava  $D-H\cdots A$ , gdje je  $D$  donor, a  $A$  akceptor vodika. Duljina vodikove veze,  $d$ , nevezna je udaljenost između akceptora i donora,  $D\cdots A$  iskazana u Å ( $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm}$ ). Usmjerenost vodikove veze određena je pak kutem  $D-H\cdots A$  ( $\theta$ ).



Slika 1 – Shema bifurkirane vodikove veze s metalom kao akceptorom protona

Fig. 1 – Scheme of the bifurcated hydrogen bond, in which metal atom is proton acceptor



Slika 2 – Položaj veze D-H prema d orbitali u (a) vodikovoj vezi i (b) u agostičkoj interakciji

Fig. 2 – Orientation of the D-H bond and d orbital in (a) hydrogen bond and (b) agostic interaction

ke interakcije uključuju tri središta (atoma) i dva elektrona (3 *center-2 electrons*, 3c-2e), dok su vodikove veze interakcije triju središta i četiriju elektrona (3 *center-4 electrons*, 3c-4e). U stereokemijskom se smislu agostičke interakcije razlikuju od vodikovih veza i po položaju veze D-H prema d orbitali (slika 2). Zbog različite magnetske okoline u kojoj se nalazi vodikov atom te se dvije vrste interakcija mogu lako razlikovati spektroskopijom  $^1\text{H-NMR}$  (tablica 1).<sup>16</sup>

Zbog širine teme u ovom kratkom prikazu nećemo više govoriti o agostičkim interakcijama. Ograničit ćemo se samo na vodikove veze. Zasebno ćemo razmatrati vodikove veze s platinom i paladijem, a potom ćemo govoriti o vodikovim vezama i s drugim teškim metalima (Ir, Co, Rh, Ni, Cu, Ag). Također ćemo nešto reći i o vodikovim vezama u kojima je metal donor vodika (M-H...A).

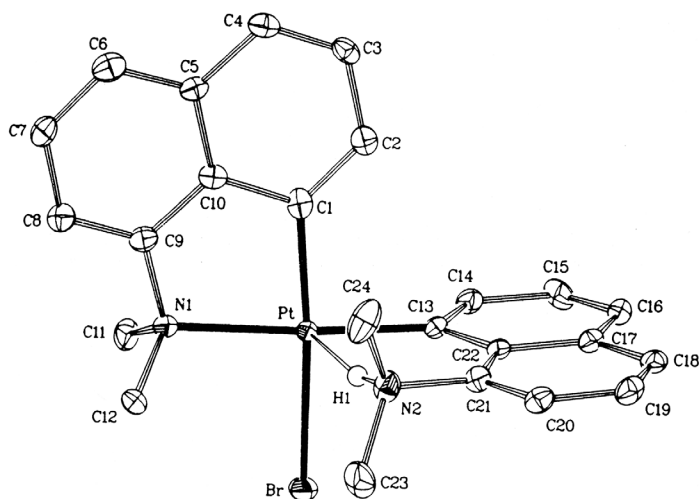
### Vodikove veze u kompleksima platine i paladija

Kompleksi platine i paladija pružaju najbolji primjer s kojim se sve teškoćama susreću kemičari kada hoće nekoj interakciji vodika s metalom pripisati karakter agostičke interakcije ili vodikove veze. Tako primjerice kompleks platine s 1-dimetilamino-8-naftalenom, [PtBr{1-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(NMe<sub>2</sub>)-8-C, N}{1-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(NMe<sub>2</sub>)-8-C, H}] (slika 3), pokazuje u spektru  $^{195}\text{Pt-NMR}$  konstantu sprežanja  $J_{\text{Pt-H}} = 180$  Hz koja odgovara konstanti sprežanja agostičkih kompleksa platine,<sup>25-28</sup> no kemijski pomak prema nižem magnetnom polju vodika vezanog za platinu ( $\Delta = 15,8 \cdot 10^{-6}$ ), a još više kristalna struktura (Pt...H = 2,11 Å, Pt-H-N = 168°) ukazuju da je ipak riječ o vodikovoj vezi.<sup>29</sup>

Tablica 1 – Sedam razlika između vodikovih veza i agostičkih interakcija

Table 1 – Seven major differences between hydrogen-bonding and agostic interactions

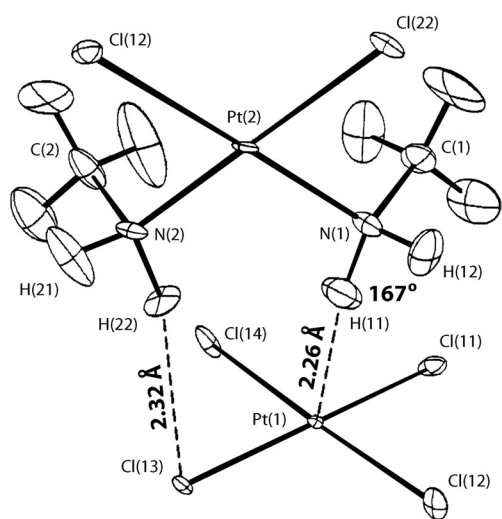
Svojstvo Property	Vodikove veze Hydrogen bonds	Agostičke interakcije Agostic interactions
1. Geometrija (kut M-H-D) 1. Geometry (M-H-D angle)	160 – 170°	120 – 130°
2. Narav interakcije 2. Kind of interaction	3 centra, 4 elektrona (3c-4e) 3 centers-4 electrons (3c-4e)	3 centra, 2 elektrona (3c-2e) 3 centers-2 electrons (3c-2e)
3. Smjer doniranja elektrona 3. Direction of electron donating	Od metala prema vodiku From metal to hydrogen (M → H-D)	Od veze s vodikom prema metalu From the bonded hydrogen to metal (M ← H-D)
4. Utjecaj funkcijskih skupina 4. Influence of functional groups	Potaknuta elektropozitivnošću vodika Favored by the electropositive character of hydrogen (N-H, O-H)	Potaknuta elektronegativnošću vodika Favored by the electronegative character of hydrogen (C-H)
5. Utjecaj metala 5. Influence of metal	Jača što je elektronska gustoća M veća (Lewisove baze) Favored by electron-rich metal centers (Lewis bases)	Jača što je elektronska gustoća M manja (Lewisove kiseline) Favored by electron-poor metal centers (Lewis acids)
6. Kemijski pomak ( $^1\text{H-NMR}$ ) 6. Chemical shift ( $^1\text{H NMR}$ )	Pomak prema višim frekvencijama Shift to the higher frequencies	Pomak prema nižim frekvencijama Shift to the lower frequencies
7. Skalarna konstanta sprežanja D-H 7. Scalar coupling constant D-H	Nema promjene No changes	Opada Decreases



Slika 3 – Kristalna struktura kompleksa  $[\text{PtBr}\{1\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NMe}_2)\text{-8-C,N}\}\{1\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NMe}_2)\text{-8-C,H}\}]^{29}$

Fig. 3 – Crystal structure of  $[\text{PtBr}\{1\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NMe}_2)\text{-8-C,N}\}\{1\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NMe}_2)\text{-8-C,H}\}]^{29}$

Vodikove veze istog tipa,  $\text{N-H}\cdots\text{M}$ , opažene su i u drugim kvadratno-planarnim kompleksima platine i paladija elektronske konfiguracije  $d^8$ . Primjer za to su kompleksi platine s derivatima aminonaftalena,<sup>29</sup>  $[\text{PtBr}\{1\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH(R)(NR')}_2\text{-2-C,N}\}\{1\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH(R)(NR')}_2\text{-2-C,H}\}]$  i derivatom amino-kinolina,<sup>30</sup>  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6E}_2)(8\text{-acetilaminokinolina})^+]$ , gdje R i R' označuju metilnu ili etilnu skupinu, a E terciarnu amino-skupinu,  $\text{NPh}_2$  ili  $\text{NMe}_2$ . U kompleksu  $[\text{NPr}_4][\text{PtCl}_4] \cdot \text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{Me})_2]$  (slika 4) dva su dianiona povezana vodikovim vezama  $\text{N-H}\cdots\text{Pt}$  ( $d = 2,262 \text{ \AA}$ ;  $\text{N-H}\cdots\text{Pt} = 167.1^\circ$ ) i  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  ( $d = 2,318 \text{ \AA}$ ).<sup>31</sup> Intramolekularna vodikova veza tipa  $\text{Pt(II)H-N}^+$ , kao i tipa  $\text{N-M(IV)-H/M(II)H-N}^+$  ( $\text{M} = \text{Pd, Pt}$ ) opažena je pak u više kompleksa.<sup>29,32</sup> I u tim je slučajevima vodikova veza istraživana kristalografski i spektroskopski.



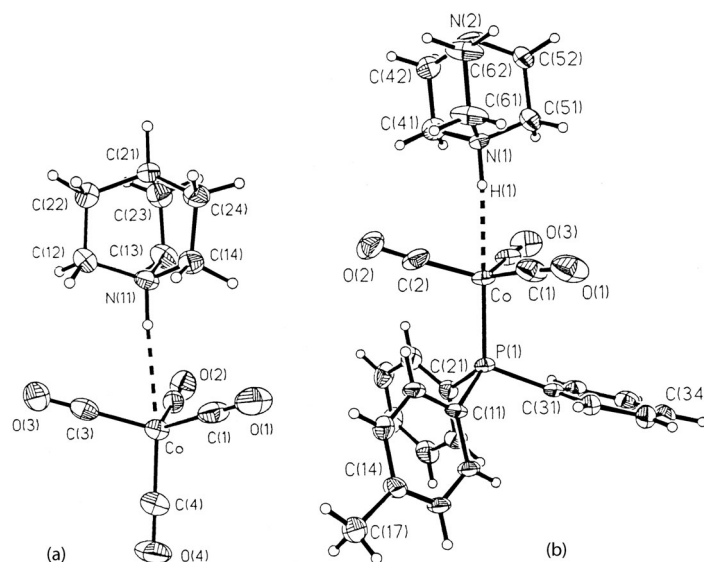
Slika 4 – Kristalna struktura kompleksa  $[\text{NPr}_4][\text{PtCl}_4] \cdot \text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{Me})_2]^{31}$

Fig. 4 – Crystal structure of the complex  $[\text{NPr}_4][\text{PtCl}_4] \cdot \text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{Me})_2]^{31}$

Osim veze tipa  $\text{N-H}\cdots\text{M}$ , u kompleksima platine i paladija uočene su još i veze  $\text{O-H}\cdots\text{Pt}$  i  $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ . Kompleks  $[\text{Nbu}_4][\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{hq})]$ , gdje je hq hidroksikinolin ili njegov metilni derivat, istraživana je rendgenskom difrakcijskom analizom i NMR spektroskopijom.<sup>33</sup> Geometrija interakcije platine s vodikom odgovara vodikovoj vezi ( $\text{Pt}\cdots\text{H} = 2,19 \text{ \AA}$ ,  $\text{Pt}\cdots\text{H-O} = 160^\circ$ ), a kemijski se pomak vodika pomiče za kompleks s 2-metil-8-hidroksikinolinom, za  $3,7 \cdot 10^{-6}$  prema višim frekvencijama.  $[\text{Nbu}_4][\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{benzokinolin})]$  je pak analog spomenutom kompleksu, koji se od njega razlikuje po tome što je skupina OH na kinolinskoj jezgri zamijenjena vodikovim atomom.<sup>33</sup> I taj je kompleks istraživana spektroskopijom NMR, snimanjem signala vodikovih i platinjskih jezgara, pa je i kod njega utvrđeno postojanje vodikove veze s metalom ( $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ ).

## Vodikove veze u kompleksima drugih metala

Dok je središnje pitanje kod vodikove veze s kompleksima platine i paladija dvojba između vodikove veze i agostičke interakcije, u aduktu kompleksa kobalta, nikla, iridija i rutenija s donatorom vodika postavlja se kao temeljno pitanje problem distorzije koordinacijskog poliedra.<sup>34-37</sup> Vodikova se veza  $\text{L}_4\text{M}\cdots\text{H-X}$  može naime smatrati prijelaznim stanjem između dvije vrste koordinacije i dva koordinacijska poliedra. Jedno osnovno stanje čini izolirana molekula  $\text{L}_4\text{M}$  (kompleks) i  $\text{H-X}$  (donor vodika), a drugo hidrid metala,  $\text{L}_4\text{M-H}^+$ , i disocirani donor vodika,  $\text{X}^-$ . U prvom slučaju,  $(\text{L}_4\text{M})(\text{H-X})$ , koordinacijski je poliedar tetraedar ( $\text{L}_{\text{eq}}\text{-M-L}_{\text{eq}} = \text{L}_{\text{eq}}\text{-M-L}_{\text{ax}} = 109,5^\circ$ ), koji međutim može biti blago distordiran ako sva četiri liganda nisu jednaka (to posebice vrijedi ako je jedan ligand izrazito glomazan, npr.  $\text{L} = \text{PR}_3$ , slika 5).



Slika 5 – Molekularne strukture adukata (a)  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  s protoniranim kinuklidinom,  $(\text{Quin})\text{H}^+$  i (b)  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_2(\text{p-tol})^-$  s  $(\text{DABCO})\text{H}^+$ . Zbog glomaznosti supstituenata koordinacijski je poliedar drugog kompleksa jače distordiran: (a)  $\text{C-Co-C} = 107,49(8) - 113,55(8)^\circ$ , (b)  $\text{C-Co-C} = 112,0(7) - 118,1(7)^\circ$ <sup>54</sup>

Fig. 5 – Molecular structures of the (a) adduct of  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  with the protonated quinuclidine,  $(\text{Quin})\text{H}^+$ , (b) structure of the adduct of  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_2(\text{p-tol})^-$  with  $(\text{DABCO})\text{H}^+$ . Because of the bulky substituents, coordination polyhedron of the later complex is more distorted than that of the former: (a)  $\text{C-Co-C} = 107,49(8) - 113,55(8)^\circ$ , (b)  $\text{C-Co-C} = 112,0(7) - 118,1(7)^\circ$ <sup>54</sup>

T a b l i c a 2 – Utjecaj naravi interakcije metala i vodika na distorziju koordinacijskog poliedra\*

T a b l e 2 – Influence of the character of the H/M interaction on the distortion of coordination polyhedron\*\*

Akceptor vodika Hydrogen acceptor	Donor vodika Hydrogen donor	H...M/Å	$L_{eq}-M-L_{eq}^o$ (Prosjeak) (Average)	$L_{eq}-M-L_{ax}^o$ (Prosjeak) (Average)	Ref.
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	R <sub>4</sub> NH <sup>+</sup>	3,000	109,5	109,5	38
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	2,632	112,4	106,3	60
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe └─CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ┘	2,592	112,1	106,7	53
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	(Quin)H <sup>+</sup>	2,522	111,7	107,1	54
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	(DABCO)H <sup>+</sup>	2,392	111,8	107,0	55
[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	2,340	112,8	105,9	56
[Co(CO) <sub>3</sub> P( <i>p</i> -tol) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	(DABCO)H <sup>+</sup>	2,322	113,7	104,8	54
[Co(CO) <sub>3</sub> {PPh <sub>2</sub> ( <i>p</i> -tol)}] <sup>-</sup>	(DABCO)H <sup>+</sup>	2,300	114,8	103,2	55
Co(CO) <sub>3</sub> {PPh <sub>2</sub> ( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NHMe <sub>2</sub> )}	–	2,276	114,9	103,1	38
[Co(CO) <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	(DABCO)H <sup>+</sup>	2,247	115,6	102,3	55
[(Hnp <sub>3</sub> )NiCo] <sup>+</sup>	–	1,95	109,5	109,5	39
[Fe(CO) <sub>4</sub> H] <sup>-</sup>	–	1,57	117,6	99,1	57
[Co(CO) <sub>4</sub> H] <sup>-</sup>	–	1,55	117,3	99,7	58
[Co(CO) <sub>3</sub> {P(CN) <sub>3</sub> }H] <sup>-</sup>	–	1,43	117,8	98,6	59

\* Kratice: DABCO, 1,4-diaza[2.2.2]biciklooktan; Hnp<sub>3</sub>, protonirani tris(2-(difenilfosfino)etil)amin (np<sub>3</sub>); Ph, fenil; *p*-tol, *para*-tolil; Quin, kinuklidin (1-aza[2.2.2]biciklooktan).

\*\* Abbreviations: DABCO, 1,4-diaza[2.2.2]bicyclooctane; Hnp<sub>3</sub>, protonated tris(2-(diphenylphosphino)ethyl)amine (np<sub>3</sub>); Ph, phenyl; *p*-tol, *para*-tolyl; Quin, quinuclidine (1-aza[2.2.2]bicyclooctane).

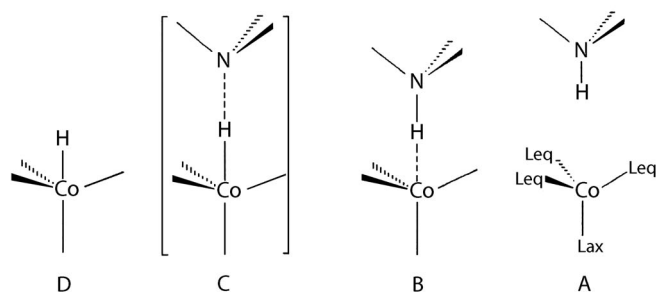
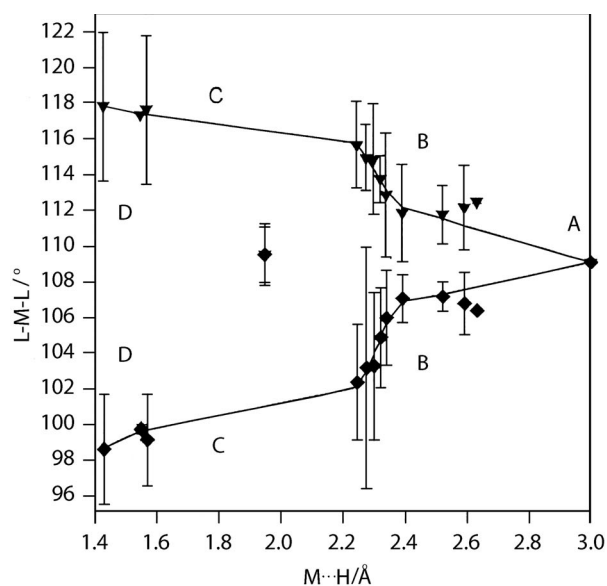
U drugom pak ekstremnom slučaju, L<sub>4</sub>M–H<sup>+</sup>, koordinacijski poliedar poprima oblik trostrane (trigonske) bipiramide ( $L_{eq}-M-L_{eq} = 120^\circ$ ,  $L_{eq}-M-L_{ax} = 90^\circ$ ), koja je redovito distordirana (tablica 2).

Razumije se da je udaljenost metala i vodika manja u hidridu nego u vodikovoj vezi, pa između kutova koordinacijskog poliedra i udaljenosti M---H postoji jasna veza (slika 6). Spomenuti graf<sup>38</sup> pokazuje da hidridi (M–H = 1,4 – 1,6 Å) nakon slabo definiranog prijelaznog stanja (M---H = 1,7 – 2,2 Å) prelaze u područje adukta s vodikovom vezom (M...H = 2,3 – 2,4 Å) da bi se nakon toga molekule posve odvojile. Jedina je, no važna iznimka od tog pravila ion [Ni{NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)}CO]<sup>+</sup>, koji leži sasvim izvan korelacijskih krivulja.<sup>39</sup> Unatoč vrlo kratkoj udaljenosti nikla i vodika te nedistordiranoj tetraedarskoj koordinaciji nikla (slika 7) postojanje vodikove veze u tom kompleksu potvrđuju rezultati IR i NMR-spektroskopije. Odgovor zašto se unatoč povoljnoj geometriji ipak ne stvara prava hidridna veza (Ni–H) daju teorijski proračuni inačicom proširene Hückelove molekularno-orbitalne metode (EHMO).<sup>40</sup> Oni pokazuju da stvaranje hidrida nije moguće zbog nepovoljnog položaja atoma vodika prema orbitali d<sup>10</sup> na niklu.<sup>39,41</sup>

Druga skupina spojeva s vodikovom vezom u kojoj je metal akceptor vodika jesu kompleksi polusandvične strukture (*half-sandwich complexes*) opće formule ( $\eta^5-C_5R_5$ )ML<sub>2</sub>. U ključnom radu na toj klasi spojeva<sup>42</sup> autori su istraživali IR spektroskopijom uspostavljanje vodikovih veza s Cp\*Ir(CO)<sub>2</sub>, tj.  $\{\eta^5-C_5(CH_3)_5\}Ir(CO)_2$ , i s drugim srodnim kompleksima u otopinama ugljikovodika (heptana, etana) i plemenitih pli-

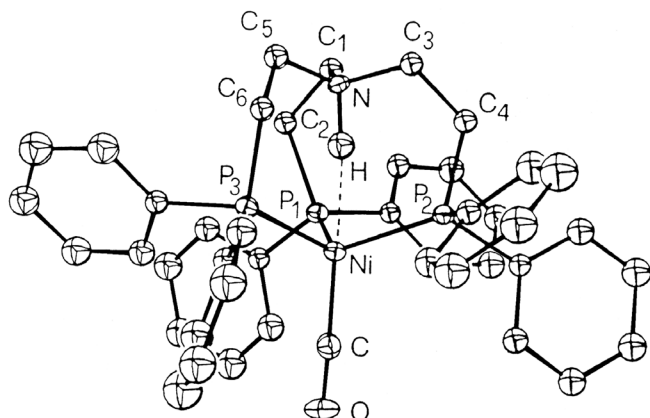
nova (ksenona, kripton) pri sobnoj i vrlo niskim (superkri- tičnim) temperaturama. Kao donori vodika služili su fluor- alkoholi, koji se zbog svoje velike polarnosti i inače rabe za istraživanje vodikove veze.<sup>43,44</sup> (Ta se polarnost, između ostalog, očituje i u velikoj konstanti kiseline disocijacije:  $pK_a\{(CF_3)_3COH\} = 5,4$ ,  $pK_a(CH_3OH) = 15,5$ .) Mjerenja na Cp\*Ir(CO)<sub>2</sub> pokazala su da se apsorpcija dviju vrpca  $\nu(CO)$ , koje su označene a' (2019 – 2025 cm<sup>-1</sup>) i a'' (1953 – 1958 cm<sup>-1</sup>), pomiče u otopinama fluoralkohola prema manjim vrijednostima valnoga broja – i to više što je pK<sub>a</sub> alkohola manja. Pomaci za vibraciju a' iznosili su od 4,9 cm<sup>-1</sup> (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, pK<sub>a</sub> = 12,3) do 12,4 cm<sup>-1</sup> {(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH}, a za vibraciju a'' od 8 do 17,6 cm<sup>-1</sup> za isti sustav otapala. Štoviše, u jednom su slučaju (perfluormetanol, 1Xe/1Kr) otkrivene nove vrpce, čije su postojanje autori pripisali aduktu s dvije vodikove veze, Co\*Ir(CO)<sub>2</sub>...H–OR<sub>F</sub>, **3**, slika 8. Te su vrpce pokazale najveći pomak prema nižim valnim brojevima (21,2 cm<sup>-1</sup> za vibraciju a' i 30,5 cm<sup>-1</sup> za vibraciju a''), što je gotovo dvostruko više od pomaka vibracija za vezu Co\*Ir(CO)<sub>2</sub>...H–OR<sub>F</sub> ( $\Delta\nu(a') = 12,4$  cm<sup>-1</sup>,  $\Delta\nu(a'') = 17,6$  cm<sup>-1</sup>).

Istraživani su još kompleksi kobalta i rutenija, a pentametil- ciklopenten (Cp\*) je zamijenjen ciklopentenom (Cp), dok je ligand CO zamijenjen ligandima P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> i C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (tablica 3). Ti su kompleksi pokazali još veće i jasnije razlike. Iz mjerenja vibracije skupine O–H ( $\Delta\nu = 170 – 510$  cm<sup>-1</sup>) mogla se logansenovom metodom<sup>45</sup> izračunati energija vodikove veze. Proračun je dao dosta visoku, no razmjerno ujednačenu vrijednost za jakost vodikove veze s metalima (25,0 – 28,6 kJ mol<sup>-1</sup> za Ir, 16,7 – 25,6 kJ mol<sup>-1</sup> za Co i 20,4



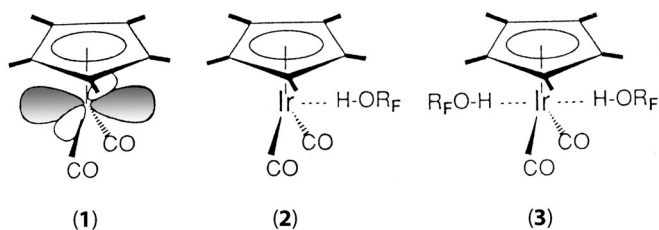
Slika 6 – Varijacija kutova  $L_{eq}-M-L_{eq}$  ( $\blacktriangledown$ ) i  $L_{ax}-M-L_{eq}$  ( $\blacklozenge$ ) u koordinacijskom poliedru kompleksa  $CoL_4$  s udaljenošću  $M\cdots H$  (tablica 2) otkriva četiri molekularne vrste: neovisne molekule (A), adukt s vodikovom vezom (B), metalni hidrid (D) i prijelazno stanje između B i D (C)<sup>38</sup>

Fig. 6 – Correlation of  $L_{eq}-M-L_{eq}$  ( $\blacktriangledown$ ) and  $L_{ax}-M-L_{eq}$  ( $\blacklozenge$ ) angles in the coordination polyhedron of  $CoL_4$  on  $M\cdots H$  distance (Table 2) shows four distinct molecular species: isolated molecules (A), hydrogen-bonding adduct (B), metal hydride (D) and transition state between B and D (C)<sup>38</sup>



Slika 7 – Molekularna struktura kompleksa  $[(Hnp_3)NiCo]^+$ , tablica 2:  $Ni\cdots N = 3,092(8)$  Å,  $Ni\cdots H-N = 171(6)^\circ$ <sup>39</sup>

Fig. 7 – Molecular structure of  $[(Hnp_3)NiCo]^+$ , Table 2:  $Ni\cdots N = 3.092(8)$  Å,  $Ni\cdots H-N = 171(6)^\circ$ <sup>39</sup>



Slika 8 – Struktura kompleksa  $Cp^*Ir(CO)_2$  (1) i njegovog adukta s jednom (2) i dvije vodikove veze (3) uspostavljene s molekulama fluoralkohola,  $R_f-OH$ <sup>42</sup>

Fig. 8 – Structure of the complex  $Cp^*Ir(CO)_2$  (1) and its adduct with one (2) and two hydrogen bonds (3) formed with the molecules of a fluoroalcohol,  $R_f-OH$ <sup>42</sup>

– 27,6 kJ mol<sup>-1</sup> za Rh). Usporedba smanjenja vrijednosti valnoga broja, i s njime povezane energije vodikove veze, otkrila je da se jakost vodikove veze povećava s bazičnošću metala. Hoće li se pak uspostaviti dvije vodikove veze s metalnim središtem, ovisi ponajviše o otapalu: adukt  $Cp^*Ir(CO)_2\cdots(H-OR_f)_2$  postoji u smjesi tekućeg ksenona i kriptonu, ali ne i u heptanu. Uzrok tome je činjenica da prvo otapalo ima izuzetno nisku dielektričnu konstantu.

Tablica 3 – Spektroskopska identifikacija vodikove veze u kompleksima  $(\eta^5-C_5R_5)ML_2$

Table 3 – Spectroscopic identification of hydrogen bonding in the complexes with general formula  $(\eta^5-C_5R_5)ML_2$

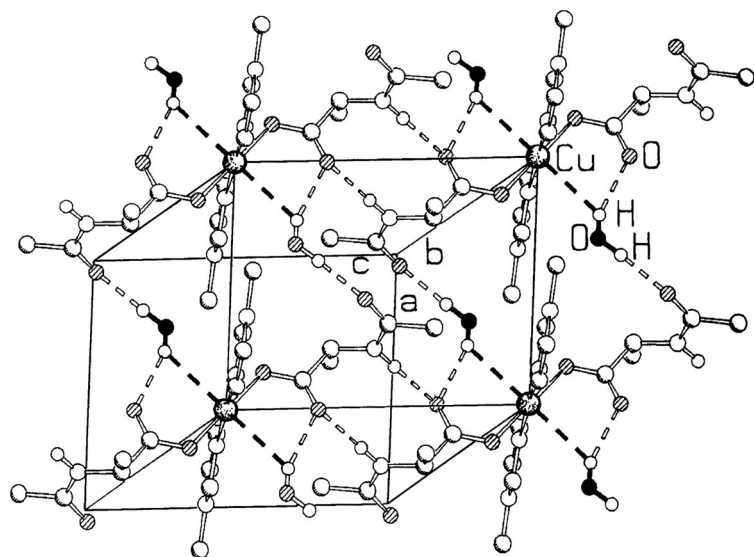
Kompleks* Complex**	$\Delta\nu(CO)/$ cm <sup>-1</sup> (a')	$\Delta\nu(CO)/$ cm <sup>-1</sup> (a'')	$\Delta\nu(OH)/$ cm <sup>-1</sup>	$-\Delta H^\circ/$ kJ mol <sup>-1</sup>
CpCo(CO) <sub>2</sub>	13,0	14,2	260	20,6
CpIr(CO) <sub>2</sub>	13,4	18,2	400	25,6
Cp*Co(CO) <sub>2</sub>	11,4	16,3	395	25,5
Cp*Rh(CO) <sub>2</sub>	10,6 (19,1)	16,5 (30,9)	460	27,5
Cp*Ir(CO) <sub>2</sub>	13,0 (22,3)	18,7 (32,3)	500	28,6
CpRh(CO)PMe <sub>3</sub>	13,5		510	28,9
CpRh(CO)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	11,1			
CpRh(N <sub>2</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	–			
CpIr(CO)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	15,2		380	25,0
CpRh(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			255	20,4
CpCo(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			170	16,7

\* Cp, ciklopentenil (R=H); Cp\*, pentametilciklopentenil (R=CH<sub>3</sub>)

\*\* Cp, cyclopentenyl (R=H); Cp\*, pentamethylcyclopentenyl (R=CH<sub>3</sub>)

I u slučaju polusendvičnih spojeva, možda još više nego u prethodnom primjeru, postavlja se pitanje “intermedijarne” naravi vodikove veze. Kompleksi  $CpIr(CO)PR_3$  mogu se protonirati, a toplina te reakcije (kao mjera bazičnosti) izravno mjeriti kalorimetrom.<sup>46</sup> Stoga tek pokusi vođeni pri pažljivo odabranim uvjetima mogu otkriti postojanje vodikove veze s metalom.

Vodikova se veza može uspostaviti i u kompleksnim spojevima bakra(II). Vodikova veza tipa  $O-H\cdots M$  može se vidjeti u kvadratno-planarnom bakrovom kompleksu  $[CuL_2L'_2]$ -

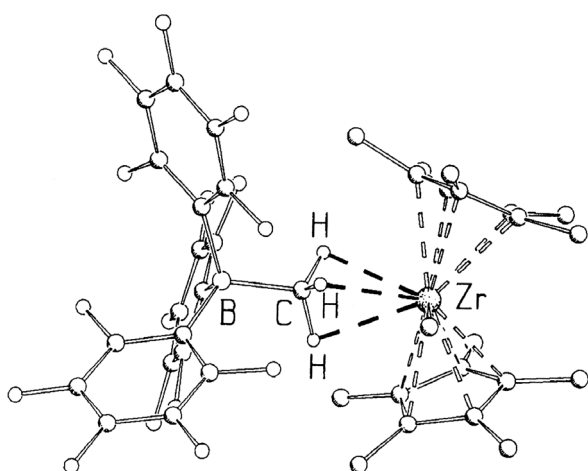


Slika 9 – Kristalna struktura  $[\text{CuL}_2\text{L}'_2][\text{H}_2\text{O}]$ ,  $\text{L} = \text{N-acetil-}\alpha\text{-alanin}$ ,  $\text{L}' = \text{N-metilimidazol}$ <sup>47</sup>

Fig. 9 – Crystal structure of  $[\text{CuL}_2\text{L}'_2][\text{H}_2\text{O}]$ ,  $\text{L} = \text{N-acetil-}\alpha\text{-alanine}$ ,  $\text{L}' = \text{N-methylimidazol}$ <sup>47</sup>

$[\text{H}_2\text{O}]$ , gdje  $\text{L}$  označuje  $\text{N-acetil-}\alpha\text{-alanin}$ , a  $\text{L}'$   $\text{N-metilimidazol}$ .<sup>47</sup> Atomi vodika molekule vode računaju se (bifurkiranom vodikova veza) stvarajući dvije vodikove veze, jednu s atomom kisika liganda, drugu s bakrovim atomom (slika 9). Udaljenost  $\text{H}\cdots\text{Cu}$  iznosi 2,57, a  $\text{H}\cdots\text{O}$  2,03 Å.

U kompleksima cirkonija i srebra zapažena je intermolekularna pseudoagostička vodikova veza (*intermolecular pseudo-agostic bond*, IPA),<sup>19</sup>  $\text{M}\cdots(\text{H}-\text{D})$ , koja se pojavljuje kod metalnih centara osiromašenih elektronima (jake Lewisove kiseline). Za razliku od agostičke interakcije, koju obilježuje zasićenje "kiselog" metalnog centra elektronima  $\sigma$ -veze  $\text{C}-\text{H}$ , veza  $\text{M}\cdots(\text{H}-\text{D})$  ima sva obilježja vodikove veze, o kojima smo u govorili u uvodu. Pseudoagostička veza pojavljuje se razmjerno često kada je vodikov donor ugljik,



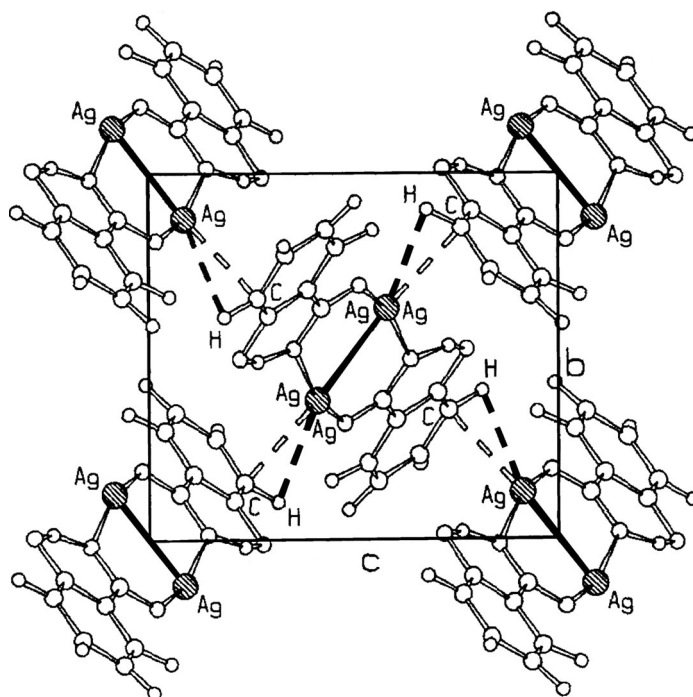
Slika 10 – Pseudoagostička interakcija u aduktu  $(\text{Cp})_2\text{ZrMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BMe}$ <sup>48</sup>

Fig. 10 – Pseudo-agostic interaction in the adduct  $(\text{Cp})_2\text{ZrMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BMe}$ <sup>48</sup>

dakle u slučaju  $\text{D} = \text{C}$  (ako  $\text{X} = \text{O}, \text{N}$  tada se, u načelu, ostvaruje uobičajeno donorsko vezivanje zbog bolje Lewisove bazičnosti tih skupina). Takva je veza pronađena, primjerice, u cirkonenima, sendvičnim spojevima koji služe kao katalizatori za polimerizaciju etena i 1-alkena. U kompleksu  $[(\text{Cp})_2\text{ZrMe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BMe}]$  (slika 10) udaljenost cirkonija i vodikovih atoma metilne skupine,  $\text{Zr}\cdots\text{H}$ , iznosi 2,517, 2,430 i 2,538 Å, a udaljenost  $\text{Zr}\cdots\text{C}$  2,640 Å.<sup>48</sup> U tom nam se primjeru pokazuje osnovna značajka IPA-interakcija: udaljenosti  $\text{M}\cdots\text{C}$  približno su jednake udaljenostima  $\text{M}\cdots\text{H}$  ( $\text{C}-\text{H}\cdots\text{M} < 100^\circ$ ). Slično je i u kristalu kompleksa  $\text{Ag}_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \alpha\text{-salicilato-O,O'}$ ), u kojoj se pseudoagostičkim vezama uspostavlja polimerna struktura (slika 11). Udaljenosti  $\text{C}\cdots\text{M}$  (2,695 Å) i  $\text{H}\cdots\text{M}$  (2,718 Å) praktički su jednake.<sup>49</sup>

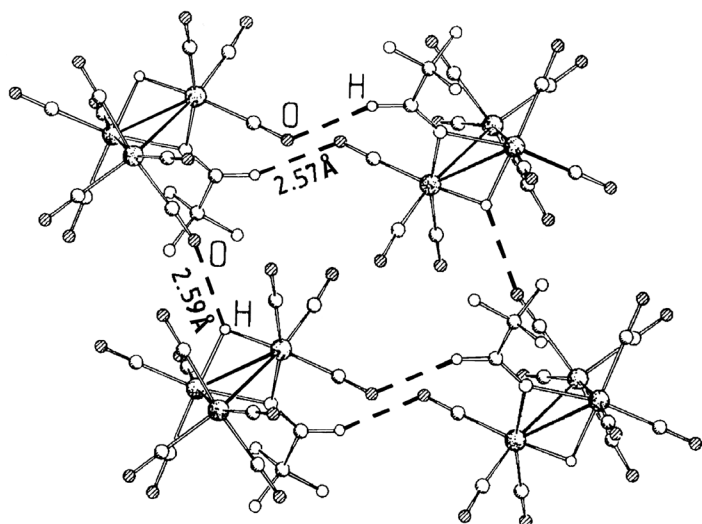
### Metali kao donori protona: $\text{M}-\text{H}\cdots\text{A}$

Dosad smo govorili o metalima kao akceptorima protona, što je i najčešći oblik vodikove veze s metalima. Vodikova veza u kojoj je metal donor mnogo je rjeđa, prije svega zato što se pojavljuje samo u molekulama metalnih hidrida. Ta vrsta vodikove veze nastaje zbog polarizabilnosti kovalentne veze uspostavljene između atoma metala i vodika. Nakupljanje pozitivnog naboja na hidridnom atomu vodika dosta je često u polinuklearnim klasterima u kojima vodik djeluje kao  $\mu_2$  ili  $\mu_3$  donorski atom. Primjer za to je neutronsom difrakcijskom analizom određena struktura kompleksa  $[(\mu_2\text{-H})(\mu\text{-NCHCF}_3)\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ .<sup>50</sup> U njoj su opažene dvije intermolekularne vodikove veze  $\text{Os}-\text{H}\cdots\text{O}$ , s udalje-



Slika 11 – Pseudoagostička interakcija između molekula  $\text{bis}(\mu\text{-salicilato-O,O'})\text{srebra}$ <sup>49</sup>

Fig. 11 – Pseudo-agostic interactions among the molecules of  $\text{bis}(\mu\text{-salicylato-O,O'})\text{silver}$ <sup>49</sup>

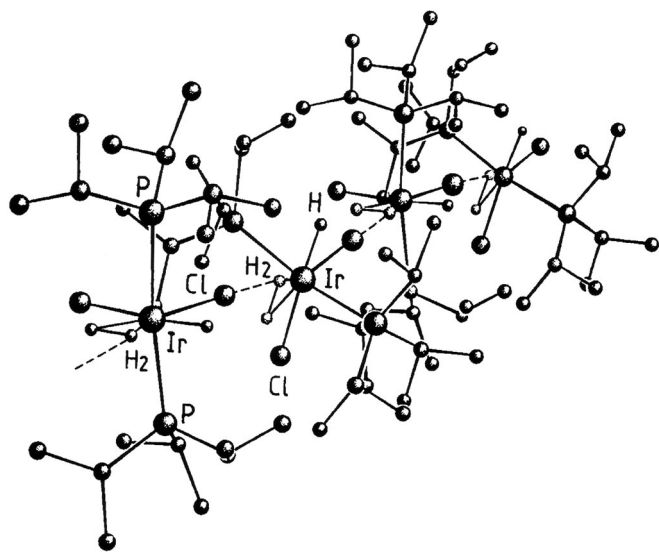


Slika 12 – Međumolekularne vodikove veze u kristalnoj strukturi  $[(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-NCHCF}_3)\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^{50}$

Fig. 12 – Intramolecular hydrogen bonds in the crystal structure of  $[(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-NCHCF}_3)\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^{50}$

nošću,  $d = 2,59 \text{ \AA}$  (slika 12). U kristalu pak  $[(\mu_2\text{-H})_3\text{Os}_3\text{Ni}(\text{CO})_9(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  molekule su međusobno povezane u beskonačne lance intermolekularnim vodikovim vezama  $\text{Os-H}\cdots\text{O}$ .<sup>51</sup>

Kada se na metalni centar veže molekularni vodik, može nastati podvrsta vodikove veze  $\text{M-H}\cdots\text{A}$ , vodikova veza  $\text{M-H}_2\cdots\text{A}$ . Dobar primjer za tu složenu vrstu interakcija (jer je interakcija  $\text{M-H}_2$  nesumnjivo agostička) je struktura iridijevog kompleksa  $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{H})(\text{Cl})_2\{\text{P}(i\text{-Pr})_3\}_2]$  u kojoj se pojavljuju beskonačni lanci intermolekularne vodikove veze  $\text{Ir-HCl}$  (slika 13).<sup>52</sup>



Slika 13 – Polimerna struktura  $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{H})(\text{Cl})_2\{\text{P}(i\text{-Pr})_3\}_2]_2$ , stabilizirana međumolekularnim vodikovim vezama  $\text{Ir-H}_2\cdots\text{Cl}$ <sup>52</sup>

Fig. 13 – Polymeric structure of  $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{H})(\text{Cl})_2\{\text{P}(i\text{-Pr})_3\}_2]_2$  with the  $\text{Ir-H}_2\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonds connecting the molecules<sup>52</sup>

## Literatura References

1. W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 1419.
2. N. Raos, G. Pavlović, *Kem. Ind.* **53** (2004) 485.
3. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, N. Raos, *Acta Cryst. B* **60** (2004) 424.
4. J. P. Lommerse, S. L. Price, R. Taylor, *J. Comput. Chem.* **18** (1997) 757.
5. G. A. Jeffrey, *Cryst. Rev.* **4** (1995) 213.
6. C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397.
7. J. B. O. Mitchell, J. M. Thornton, J. Singh, S. R. Price, *J. Mol. Biol.* **226** (1992) 251.
8. N. Raos, L. Žuža, *Kem. Ind.* **52** (2003) 201.
9. P. Schuster, H. Lischka, A. Beyer, *Progr. Theor. Org. Chem.* **2** (Appl. MO Theor. Org. Chem.) (1977) 89.
10. F. Cecconi, C. A. Ghilardi, P. Innocenti, C. Mealli, S. Midellini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 922.
11. R. D. Sigh, D. R. Ferro, *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 970.
12. J. B. Sorensen, A. H. Lewin, P. Bowen, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 4105.
13. O. Tapia, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **433** (1988) 95.
14. M. C. Rovira, J. J. Novoa, M.-H. Whangbo, J. M. Williams, *Chem. Phys.* **200** (1995) 319.
15. M. C. Rovira, J. J. Novoa, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 1710.
16. A. Martin, *J. Chem. Educ.* **76** (1999) 578.
17. L. Brammer, "Direct and Indirect Roles of Metal Centres in Hydrogen Bonding", in: *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies*, eds. J. A. K. Howard, F. H. Allen, G. P. Shields, NATO ASI Series E: Applied Sciences, 1999, 360, Kluwer Academic Publ., Dodrecht, The Netherlands, pp. 197-210.
18. L. Brammer, *J. Chem. Soc. Dalton* **2003**, 3145.
19. D. Bragga, F. Grepioni, E. Tedesco, K. Biradha, G. R. Desiraju, *Organometallics* **16** (1997) 1846.
20. G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes; Structure, Theory and Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, New York 2001.
21. M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 395.
22. R. H. Grubbs, C. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 85.
23. P. Margl, J. C. W. Lohrenz, T. Ziegler, P. E. Blöchl, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 4434.
24. A. C. Cooper, E. Clot, J. C. Huffman, W. E. Streib, F. Maseras, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 97.
25. M. Brookhart, M. L. J. Green, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 359.
26. L. Wong, *Progr. Inorg. Chem.* **36** (1988) 1.
27. R. H. Crabtree, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 789.
28. N. Carr, B. J. Dunne, A. G. Orpen, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 926.
29. I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, H. Kooijman, P. Van der Sluis, A. L. Spek, G. Van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9916.
30. A. Albinati, F. Lianza, P. S. Priegodin, B. Müller, *Inorg. Chem.* **33** (1994) 2522.
31. L. Brammer, D. Zhao, F. T. Ladipo, J. Braddock-Wilking, *Acta Cryst.* **B51** (1995) 632.
32. I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, P. de Vaal, A. Dedieu and G. van Koten, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 5484.

33. J. M. Casas, L. R. Flvello, J. Forniés, A. Martín, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 6009.
34. H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 153.
35. N. Raos, *Kem. Ind.* **46** (1997) 427.
36. N. Raos, *J. Mol. Struct.* **355** (1995) 211.
37. N. Raos, *Croat. Chem. Acta* **69** (1996) 1189.
38. L. Brammer, J. C. Mareque Rivas, C. D. Spilling, *J. Organomet. Chem.* **609** (2000) 36.
39. F. Cecconi, C. A. Ghilardi, P. Innocenti, C. Mealli, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 922.
40. H. B. Bürgi, I. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3686.
41. C. A. Ghilardi, A. Sabatini, L. Socconi, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2763.
42. S. G. Kazarian, P. A. Hamley, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9069.
43. Y. J. Kim, K. Osakada, A. Takenaka, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1096.
44. K. Osakada, Y. J. Kim, M. Tanaka, S. Ishiguro, A. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 197.
45. A. V. Iogansen, G. A. Kurchi, V. M. Furman, V. P. Glazunov, S. E. Odnikov, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **33** (1980) 460.
46. J. R. Sowa, Jr., V. Zanotti, G. Facchin, R. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9185.
47. L. P. Battaglia, A. B. Corradi, L. Menabue, G. C. Pellacani, P. Prampolini, M. Saladini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1982) 781.
48. X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 10015.
49. E. M. Movsumov, A. S. Antsyshkina, V. N. Ostrikova, K. T. Karaeva, M. A. Porai-Koshits, *Koord. Khim.* **16** (1990) 517.
50. Z. Dawoodi, M. J. Martin, (1981), *J. Organomet. Chem.* **219** (1981) 251.
51. M. R. Churchill, C. Bueno, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1510.
52. A. Albinati, V. I. Bakhmutov, K. G. Caulton, E. Clot, J. Eckert, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 7300.
53. L. Brammer, D. Zhao, *Organometallics* **13** (1994) 1545.
54. L. Brammer, J. C. Mareque Rivas, D. Zhao, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 5512.
55. D. Zhao, F. T. Ladipo, J. Baddock-Wilking, L. Brammer, P. Scerwood, *Organometallics* **15** (1996) 1441.
56. F. Calderazzo, G. Fachinetti, F. Marchetti, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 181.
57. M. B. Smith, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2388.
58. E. A. McNeill, F. R. Scholer, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6243.
59. L. S. Leigh, K. S. Whitmire, *Acta Crystallogr. C* **45** (1989) 210.
60. L. Brammer, M. C. McCann, R. M. Bullock, R. K. McMullan, P. Sherwood, *Organometallics* **11** (1992) 2339.

## SUMMARY

### Hydrogen Bonds Involving Metal Centers

N. Raos and G. Pavlović\*

Hydrogen bonds involving metal center as a hydrogen donor or hydrogen acceptor are only a specific type of metal-hydrogen interactions; it is therefore not easy to differentiate hydrogen bond from other metal-hydrogen interactions, especially agostic ones. The first part of the review is therefore devoted to the results of structural chemistry and molecular spectroscopy (NMR, IR), as a tool for differentiating hydrogen bondings from other hydrogen interactions. The classical examples of Pt...H-N, Pt...H-O, Pt...H-C, and Pd...H-N hydrogen bonds were discussed as well as hydrogen bonds involving half-sandwich complexes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ )ML<sub>2</sub>, where M stays for Co, Ir or Rh, R for H or CH<sub>3</sub>, and L for CO, PMe<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. The paper deals also with metal donating (M-H...A) and bifurcated hydrogen bonds. The hydrogen interactions in complexes of other heavy metals (Ni, Cu, Ag, Os) were also briefly discussed.

Institute for Medical Research and Occupational Health,  
Ksaverska c. 2, P.O.B 291, HR-10000 Zagreb, Croatia

Received May 23, 2005  
Accepted October 24, 2005

\* Faculty of Textile Technology, University of Zagreb,  
Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Croatia