

Μεταβατικά Στοιχεία και Ενώσεις Σύνταξης



Περίοδος	IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
			IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB						
2																		
3																		
4			Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
5			Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd						
6			La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
7			Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	(110)	(111)	(112)						

*Λανθανίδια

**Ακτινίδια

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Μεταβατικά στοιχεία

Εσωτερικά μεταβατικά στοιχεία
(λανθανίδια και ακτινίδια)

ΠΙΝΑΚΑΣ 23.1

Ιδιότητες των μεταβατικών
στοιχείων της τέταρτης περιόδου

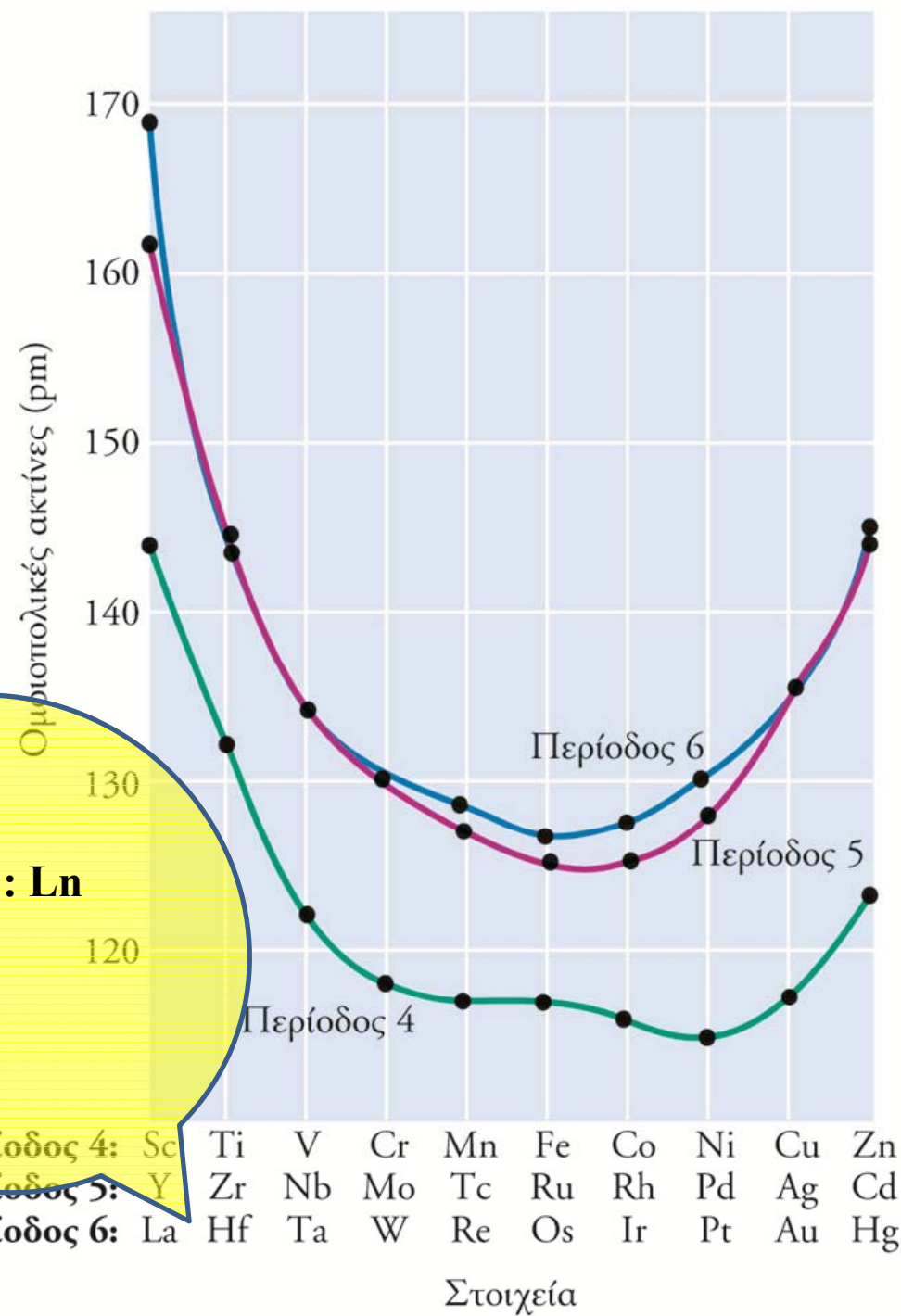
Ιδιότητα	Σκάνδιο	Τιτάνιο	Βανάδιο	Χρώμιο	Μαγγάνιο
Ηλεκτρονική δομή	$[\text{Ar}]3d^1 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^2 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^3 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^5 4s^1$	$[\text{Ar}]3d^5 4s^2$
Σημείο τήξεως, °C	1541	1660	1890	1857	1244
Σημείο ζέσεως, °C	2831	3287	3380	2672	1962
Πυκνότητα, g/cm ³	3,0	4,5	6,0	7,2	7,2
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5
Ομοιοπολική ακτίνα, pm	144	132	122	118	117
Ιοντική ακτίνα (για M ²⁺), pm	—	100	93	87	81

ΠΙΝΑΚΑΣ 23.1

(συνέχεια)

Ιδιότητα	Σίδηρος	Κοβάλτιο	Νικέλιο	Χαλκός	Ψευδάργυρος
Ηλεκτρονική δομή	$[\text{Ar}]3d^6 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^7 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^8 4s^2$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$
Σημείο τήξεως, °C	1535	1495	1453	1083	420
Σημείο ζέσεως, °C	2750	2870	2732	2567	907
Πυκνότητα, g/cm ³	7,9	8,9	8,9	8,9	7,1
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6
Ομοιοπολική ακτίνα, pm	117	116	115	117	125
Ιοντική ακτίνα (για M ²⁺), pm	75	79	83	87	88

1-2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13-18
s-block	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	p-block
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	



ΠΙΝΑΚΑΣ 23.3
Οξειδωτικές καταστάσεις
των μεταβατικών στοιχείων
της τέταρτης περιόδου

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
							+1	+1	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

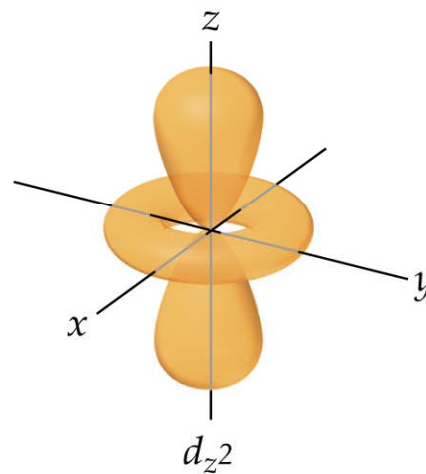
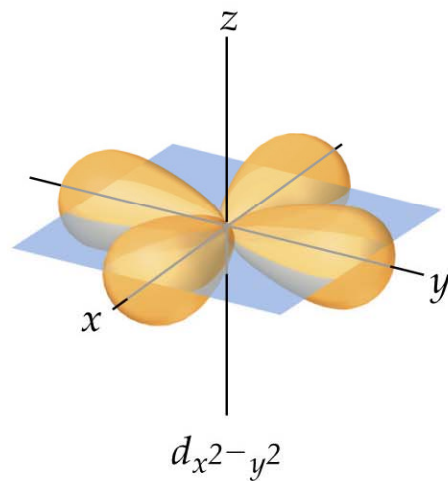
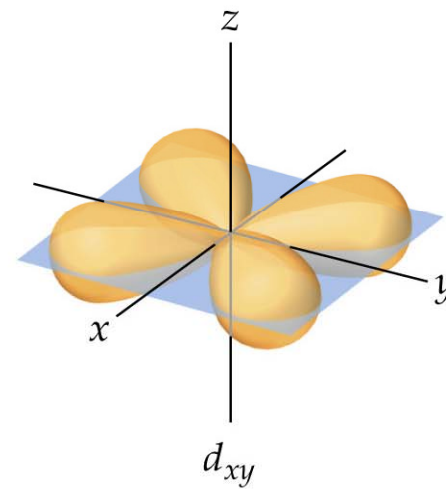
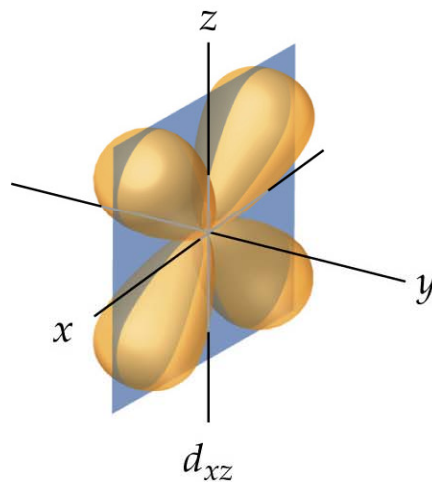
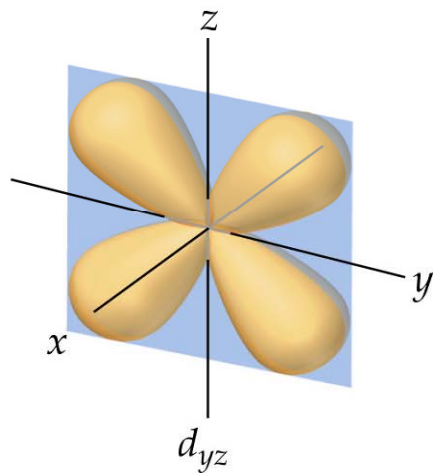


ΠΙΝΑΚΑΣ 23.4

Μεταβατικά μέταλλα απαραίτητα
στη διατροφή του ανθρώπου

Στοιχείο	Μερικές βιοχημικές ουσίες	Λειτουργία
Χρόμιο	Παράγοντας ανοχής γλυκόζης	Χρησιμοποίηση γλυκόζης
Μαγγάνιο	Ισοκιτρική αφυδρογονάση	Ενεργητική κυττάρου
Σίδηρος	Αιμοσφαιρίνη και μυοσφαιρίνη Κυτόχρωμα c Καταλάση	Μεταφορά και αποθήκευση οξυγόνου Ενεργητική κυττάρου Διάσπαση υπεροξειδίου του υδρογόνου
Κοβάλτιο	Κοβαλαμίνη (βιταμίνη B ₁₂)	Ανάπτυξη ερυθρών αιμοκυττάρων
Χαλκός	Χαλκοπλασμίνη Κυτοχρωμική οξειδάση	Σύνθεση αιμοσφαιρίνης Ενεργητική κυττάρου
Ψευδάργυρος	Καρβοανυδράση Καρβοξυπεπτιδάση Α (παγκρεατικό υγρό) Αλκοολική αφυδρογονάση	Απόσπαση διοξειδίου του άνθρακα Πέψη πρωτεϊνών Οξείδωση αιθανόλης

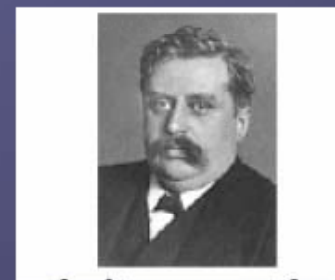
Ας θυμηθούμε τα σχήματα των 3d τροχιακών



The Nobel Prize in Chemistry 1913

Alfred Werner (University of Zurich, Switzerland)

"in recognition of his work on the linkage of atoms in molecules by which he has thrown new light on earlier investigations and opened up new fields of research especially in inorganic chemistry"



Πριν το Werner δεν ήταν γνωστό **πώς** συνδέονται τα άτομα στο μόριο $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

Οι μέχρι τότε θεωρίες υποστήριζαν γραμμική σύνδεση

$[\text{Pt}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl}]\text{Cl}$ ή $\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3-\text{Cl}$

Ο Werner με μία σειρά πειραματικών μετρήσεων πρότεινε **δύο διαφορετικούς τύπους δεσμών στην ανόργανες ενώσεις**

Πρωτεύον σθένος: καθορισμένος αριθμός, προερχόμενος από την εξουδετέρωση φορτίου

Δευτερεύον σθένος: καθορίζεται από το κεντρικό μέταλλο, είναι μη ιοντικοί και έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό στο χώρο άρα μελετώνται με εφαρμογή δομικών αρχών

Δομές που μελέτησε ο Werner

ΠΙΝΑΚΑΣ 23.6
Μερικά σύμπλοκα του
λευκοχρύσου(IV) που
μελετήθηκαν από τον Werner

Παλιός τύπος	Σύγχρονος τύπος	Αριθμός ιόντων	Αριθμός ελεύθερων ιόντων Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	5	4
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	3	2
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	2	1
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	0	0

Alfred Werner και η θεωρία του για τις ενώσεις σύνταξης

Παλαιός τύπος	<i>m</i>	<i>n</i>	Τύπος Werner	Ιόντα
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	4	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ 4 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	3	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ 3 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	2	3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 2 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	1	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$ 1 Cl^-
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	δεν δίνει ιόντα

m = moles AgCl που καθιζάνουν ανά mole ενώσεως, μετά από προσθήκη περίσσειας $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ (από σταθμική ανάλυση)

n = αριθμός ιόντων ανά τυπική μονάδα ενώσεως (από μετρήσεις αγωγιμότητας)

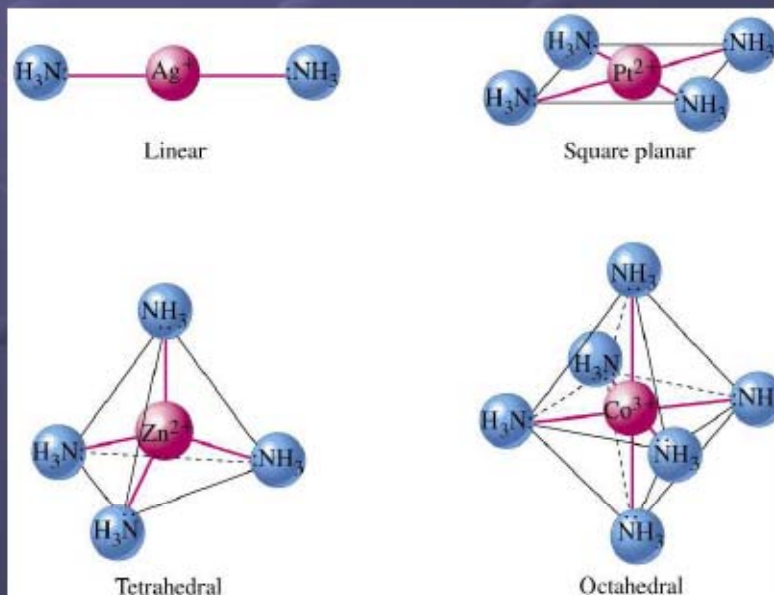
Σήμερα

Ενώσεις συναρμογής : μεταλλικές ενώσεις που σχηματίζονται με αλληλεπιδράσεις οξέος –βάσης κατά Lewis

Σύμπλοκα : έχουν ένα κεντρικό μέταλλο ενωμένο με ένα αριθμό υποκαταστατών. Τα σύμπλοκα ιόντα μπορεί είναι φορτισμένα π.χ. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Υποκαταστάτες: βάσεις κατά Lewis

Σφαίρα συναρμογής : το μέρος του χώρου που περιέχει το μέταλλο και τους υποκαταστάτες



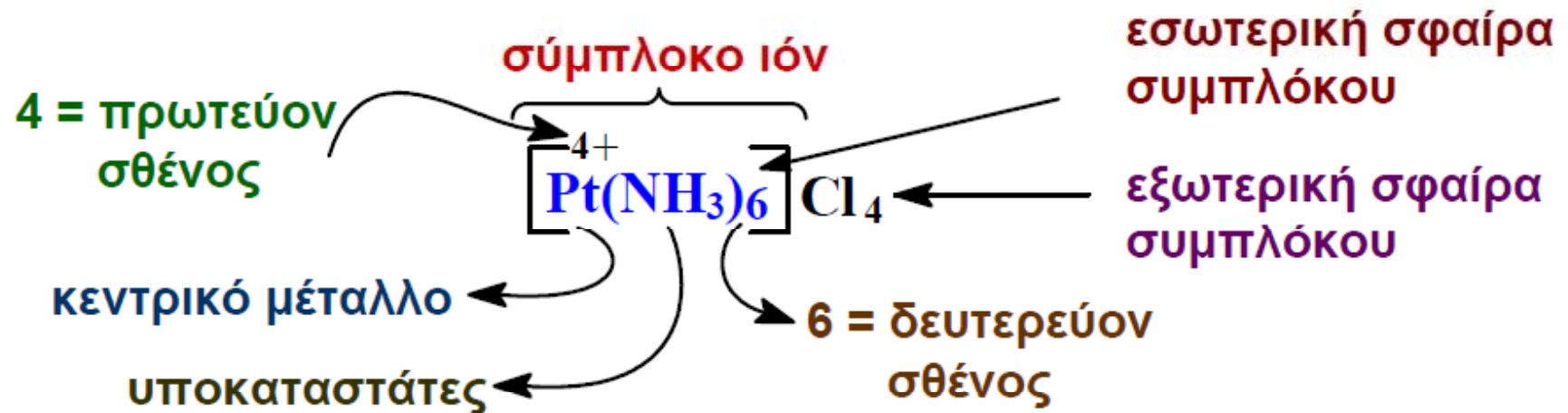
ΠΙΝΑΚΑΣ 23.5

**Παραδείγματα συμπλόκων
διαφόρων αριθμών σύνταξης**

Σύμπλοκο	Αριθμός σύνταξης
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	2
HgI_3^-	3
PtCl_4^{2-} , $\text{Ni}(\text{CO})_4$	4
$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	5
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{W}(\text{CO})_6$	6
$\text{Mo}(\text{CN})_7^{3-}$	7
$\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$	8

Alfred Werner και η θεωρία του για τις ενώσεις σύνταξης

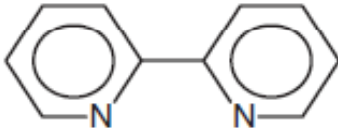
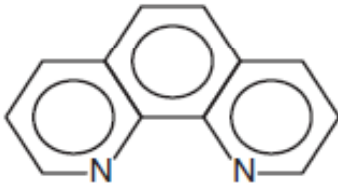
Αποσαφήνιση των βασικών όρων της θεωρίας του Werner στο παράδειγμα του συμπλόκου $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$

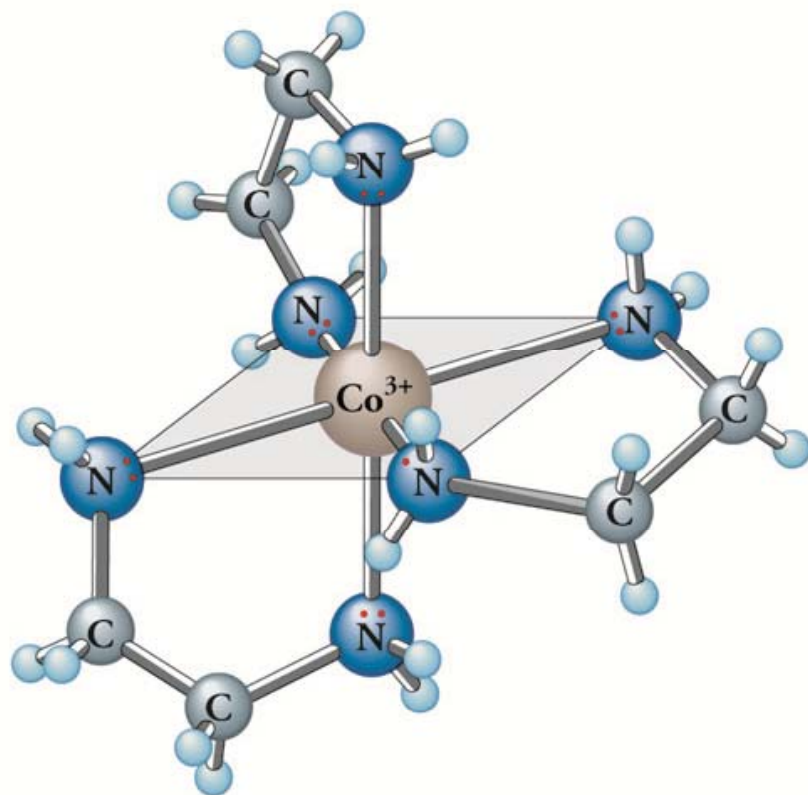


Υποκαταστάτης-ligand :

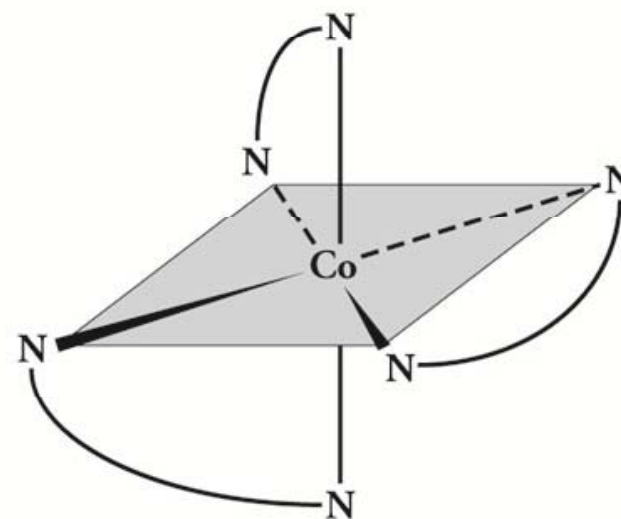
- ♦ μπορεί να είναι ιόν ή μόριο ή άτομο που ενώνεται με το κεντρικό μέταλλο
- ♦ Είναι βάση κατά Lewis και δίνει ηλεκτρόνια στο κεντρικό μέταλλο
- ♦ Ανάλογα με τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων οι υποκαταστάτες μπορεί να είναι **μονοδοντικοί** (συνδέονται με το μέταλλο με ένα δεσμό), **διδοντικοί....ή πολυδοντικοί**

Table 16.1 Some of the Most Common Ligands.

Group	Formula	Name
Water	H ₂ O	aqua
Ammonia	NH ₃	ammine
Chloride	Cl ⁻	chloro
Cyanide	CN ⁻	cyano
Hydroxide	OH ⁻	hydroxo
Thiocyanate	SCN ⁻	thiocyanato
Carbonate	CO ₃ ²⁻	carbonato
Nitrite	NO ₂ ⁻	nitrito
Oxalate	C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato
Carbon monoxide	CO	carbonyl
Nitric oxide	NO	nitrosyl
Ethylenediamine	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	ethylenediamine
Acetylacetonate	$\begin{array}{c} \text{:O:} \quad \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	acetylacetonato
2,2'-Dipyridyl		2,2'-dipyridyl
1,10-Phenanthroline		1,10-phenanthroline

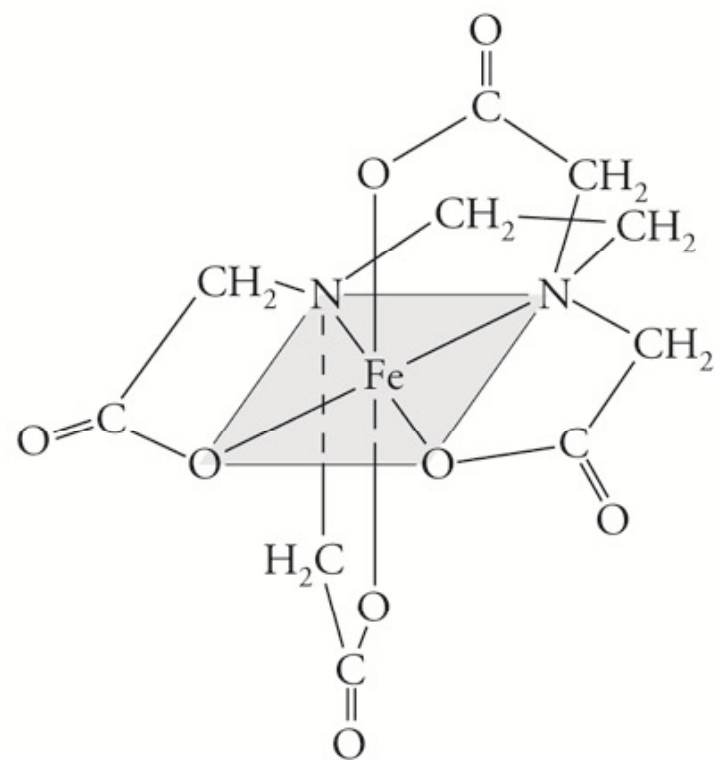
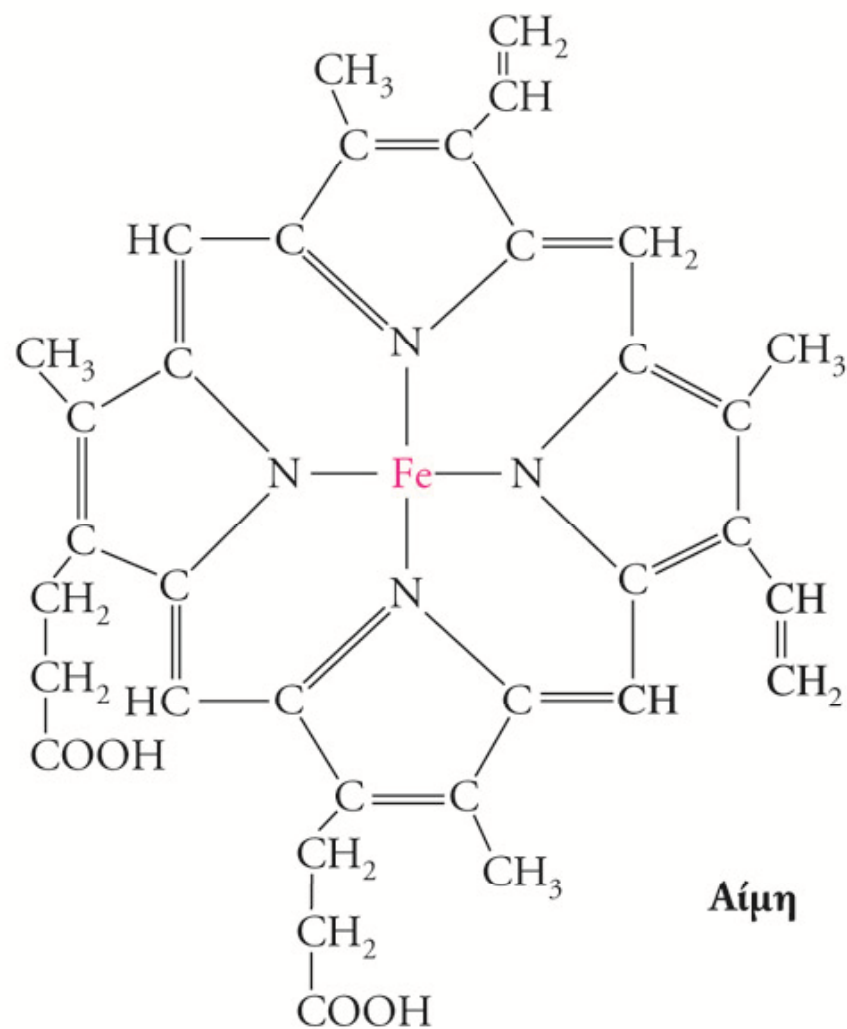


A



B

**Γιατί είναι σταθεροί οι χηλικοί
δακτύλιοι?**



Ονοματολογία ενώσεων σύνταξης

1. Σε άλατα, το όνομα του ανιόντος πριν από το όνομα του κατιόντος
 $K_4[Fe(CN)_6]$ = εξακυανοσιδηρικό(II) κάλιο

2. Για το σύμπλοκο ιόν, πρώτα οι L και μετά το μέταλλο
 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ = εξακυανοσιδηρικό(II) ιόν

(L = υποκαταστάτης)

3. (α) Οι ανιοντικοί L έχουν κατάληξη -ο:

βρωμίδιο, $Br^- \Rightarrow$ βρώμο- οξαλικό, $C_2O_4^{2-} \Rightarrow$ οξαλάτο
υδροξείδιο, $OH^- \Rightarrow$ υδροξο, θειικό, $SO_4^{2-} \Rightarrow$ σουλφάτο

(β) Οι ουδέτεροι L διατηρούν το όνομά τους (εξαιρέσεις):

αμμωνία, $NH_3 \Rightarrow$ άμμινο, νερό, $H_2O \Rightarrow$ ύδατο, $CO \Rightarrow$ καρβόνυλο

(γ) Προθέματα για τον αριθμό των L

μονο-, δι-, τετρα-, πεντα-, εξα-, ...

(δ) Προθέματα *δισ, τρις, τετράκις, ...* για L με αριθμητικό

$[Co(en)_3]Cl_3$ χλωρίδιο του τρις(αιθυλενοδιαμινη)κοβαλτίου(III)

4. Για σύμπλοκο ανιόν, το μέταλλο παίρνει την κατάληξη -ικο(ς)

Όταν σε ένα σύμπλοκο υπάρχουν δύο ή περισσότεροι διαφορετικοί υποκαταστάτες, τότε με ποια σειρά γράφονται στο σύμπλοκο;

Όνομα ανιόντος

Ανθρακικό, CO_3^{2-}

Βρωμίδιο, Br^-

Θειικό, SO_4^{2-}

Κυανίδιο, CN^-

Οξαλικό, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Οξειδίο, O^{2-}

Υδροξείδιο, OH^-

Φθορίδιο, F^-

Χλωρίδιο, Cl^-

Όνομα υποκαταστάτη

Καρβονάτο (carbonato)

Βρώμο (bromo)

Σουλφάτο (sulfato)

Κυάνο (cyano)

Οξαλάτο (oxalato)

Όξο (oxo)

Υδρόξο (hydroxo)

Φθόρο (fluoro)

Χλώρο (chloro)

Μόριο

Αμμωνία, NH_3

Μονοξείδιο του άνθρακα, CO

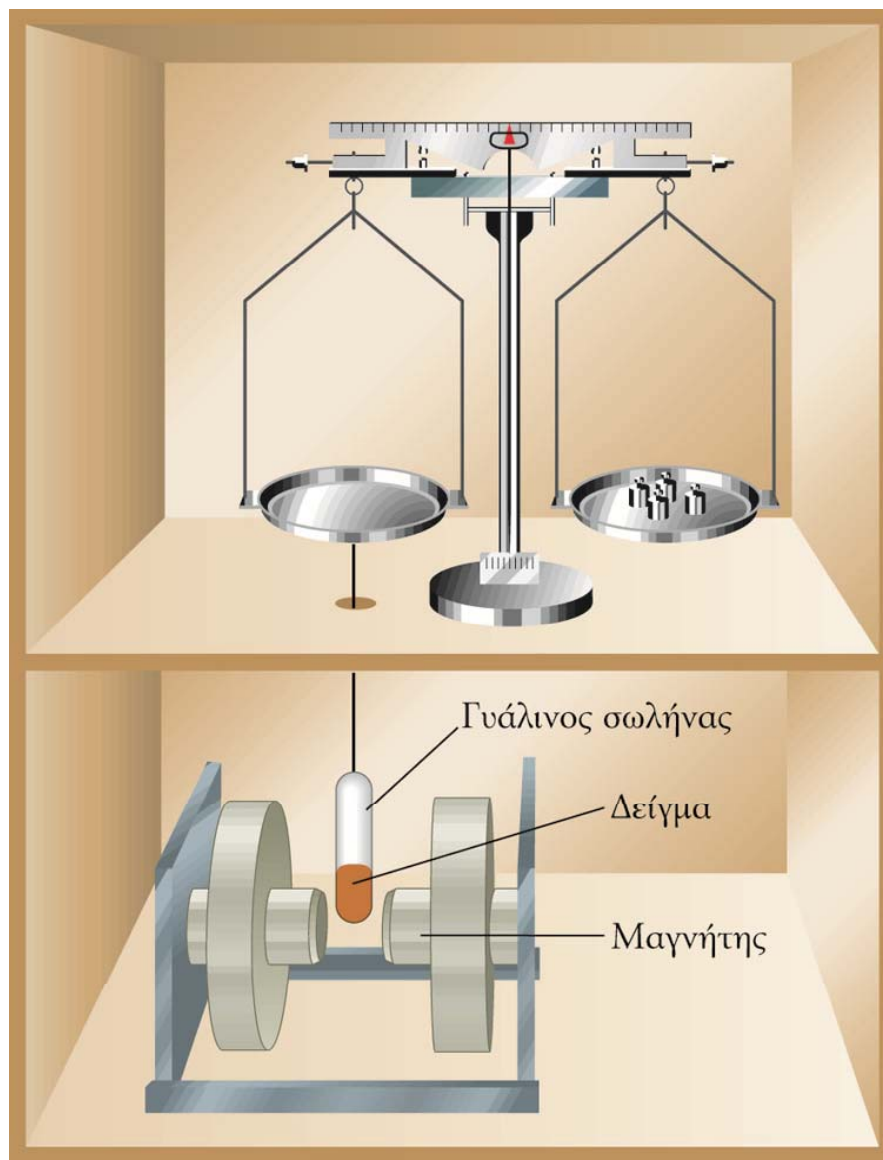
Νερό, H_2O

Όνομα υποκαταστάτη

Άμμινο (ammine)

Καρβόνυλο (carbonyl)

Ύδατο (aqua)

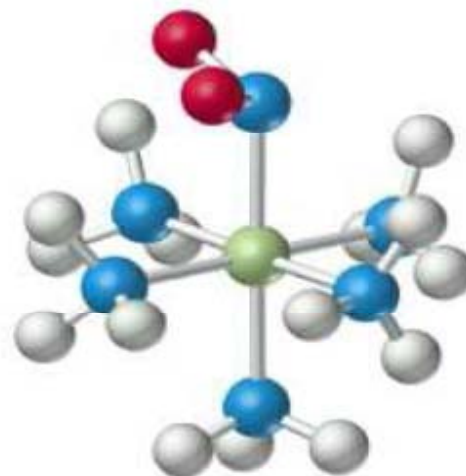
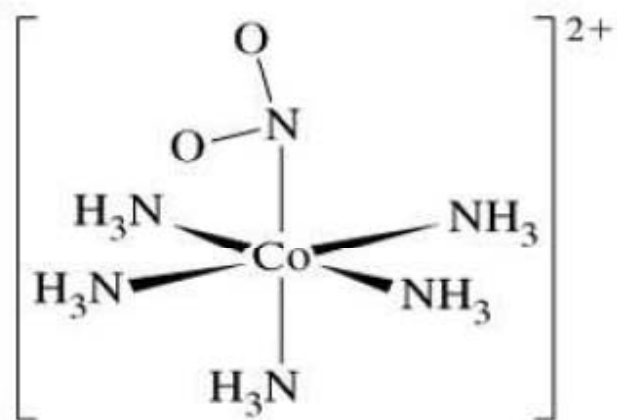


Ζυγός Gouy

Ισομέρεια

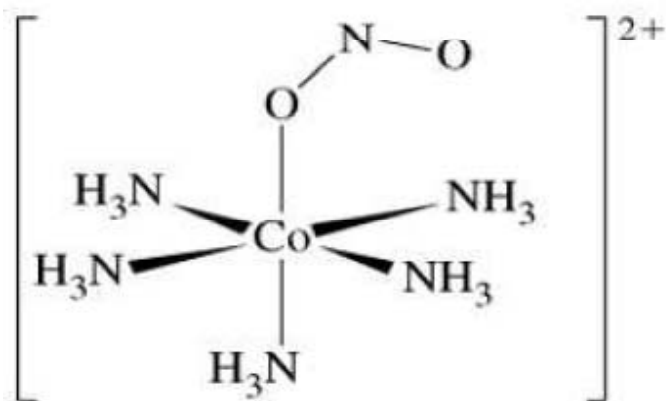
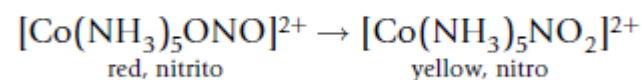
Δομική ισομέρεια

- Ορισμένα ligands συναρμόζονται με διαφορετικούς τρόπους δηλαδή το ligand μπορεί να συναρμोστεί με το μέταλλο με διαφορετικά άτομα δίνοντας την **ισομέρεια σύνδεσης**.
- Παράδειγμα: NO_2^- συναρμόζεται μέσω
 - του **N** ή του **O** (π.χ. στο σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ δύο σύμπλοκα είναι πιθανά
 - Όταν ενώνεται μέσω του N ονομάζεται -νιτρο (nitro).
 - Πενταάμινο νιτρο κοβάλτιο (III) και είναι κίτρινο
 - όταν ONO^- συναρμόζεται μέσω του O ονομάζεται νιτριδο.
 - Πενταάμινο νιτριδοκοβάλτιο (III) και είναι κόκκινο



(a) $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

χλωρίδιο του πεντααμμινο-
νιτροκοβαλτίου(III)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$



(b) $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

χλωρίδιο του πεντααμμινο-
νιτροκοβαλτίου(III)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$

Υποκαταστάτες ικανοί για ισομερή σύνδεσης:

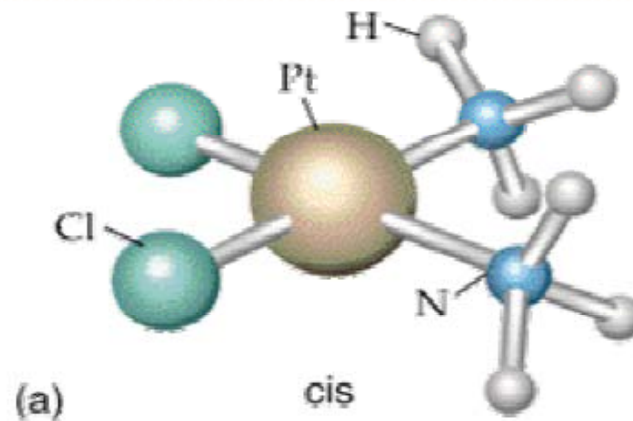
NO_2^-	$-\text{NO}_2$ (νιτρο),	$-\text{ONO}$ (νιτρίτο)
CN^-	$-\text{CN}$ (κυανο),	$-\text{NC}$ (ισοκυανο)
SCN^-	$-\text{SCN}$ (θειοκυανато),	$-\text{NCS}$ (ισοθειοκυανато)

Γεωμετρική ισομέρεια

Επίπεδα τετραγωνικά

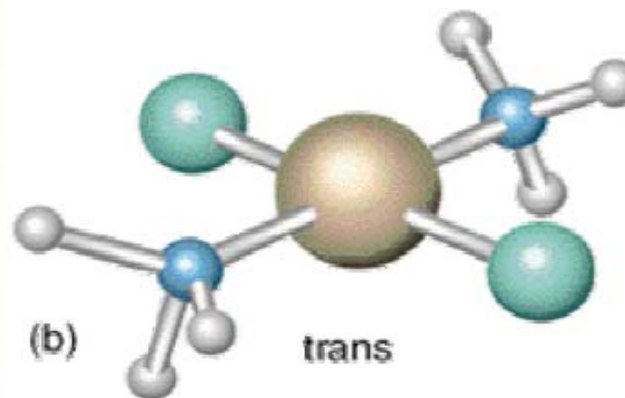
Cis-trans ισομέρεια

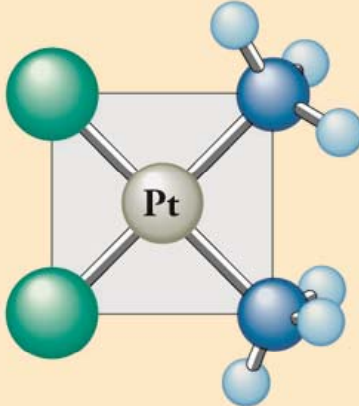
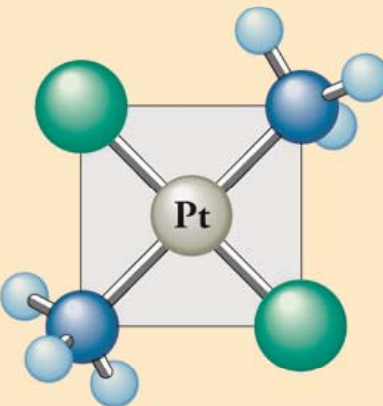
Γωνία 90°



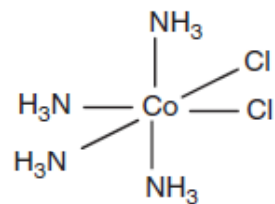
Χρησιμοποιείται στη
χημειοθεραπεία

Γωνία 180°

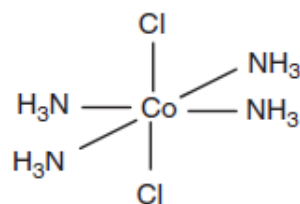


	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Μοντέλο σφαίρας-ράβδου		
Συντακτικός τύπος	$ \begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{NH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Pt} & \\ & / & \diagdown \\ \text{Cl} & & \text{NH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{NH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Pt} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} & & \text{Cl} \end{array} $
Χρώμα	Πορτοκαλοκίτρινο	Ωχροκίτρινο
Διαλυτότητα	0,252 g/100 g H ₂ O	0,037 g/100 g H ₂ O

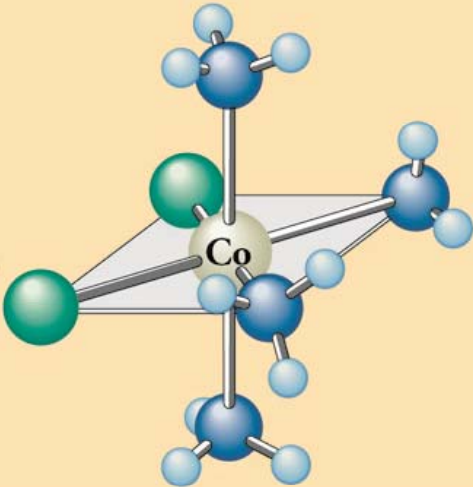
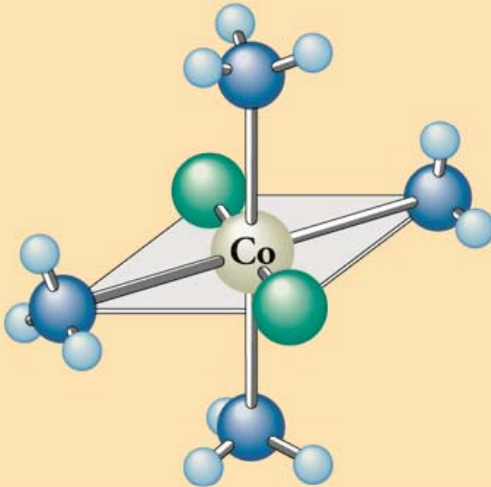
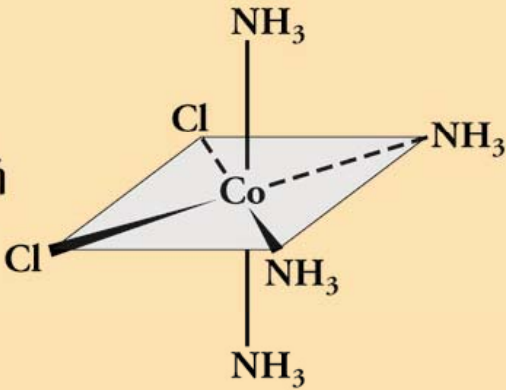
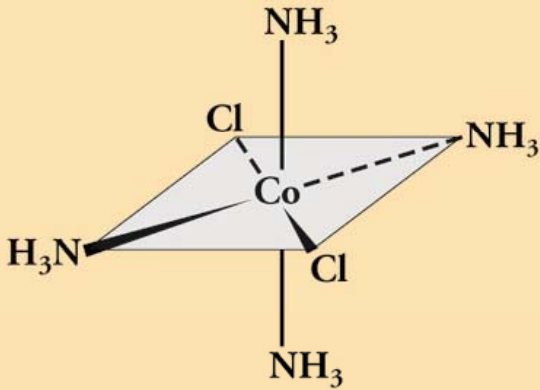




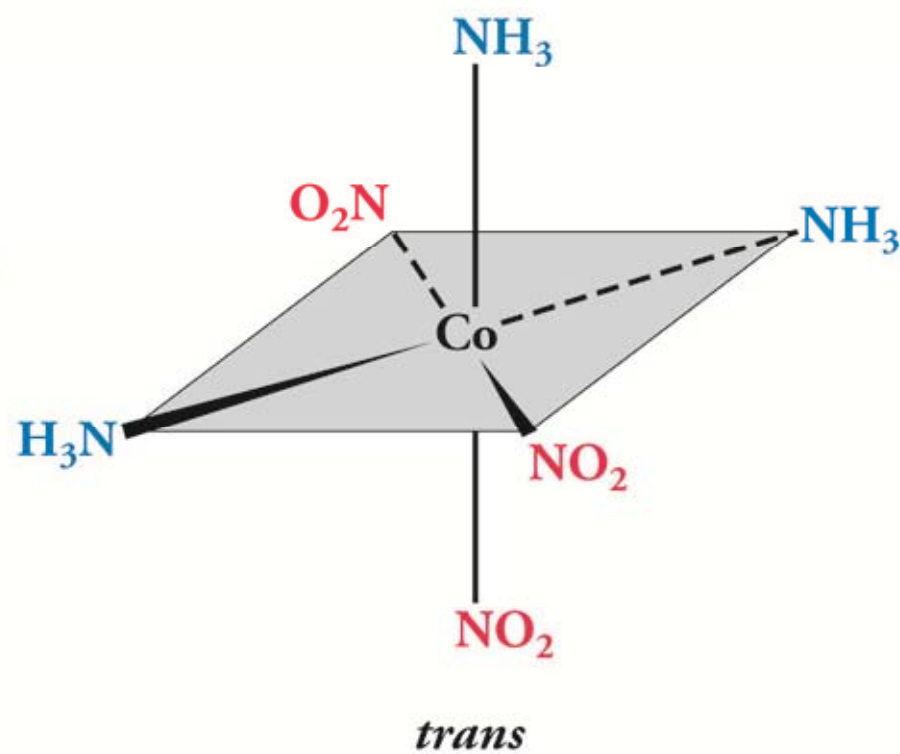
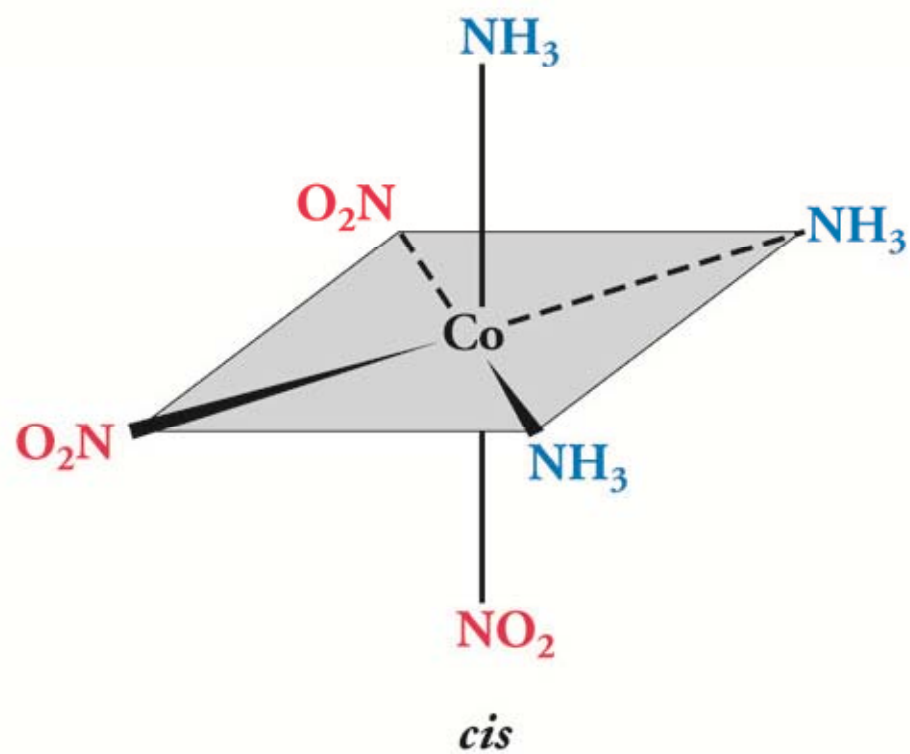
Cis (violet)



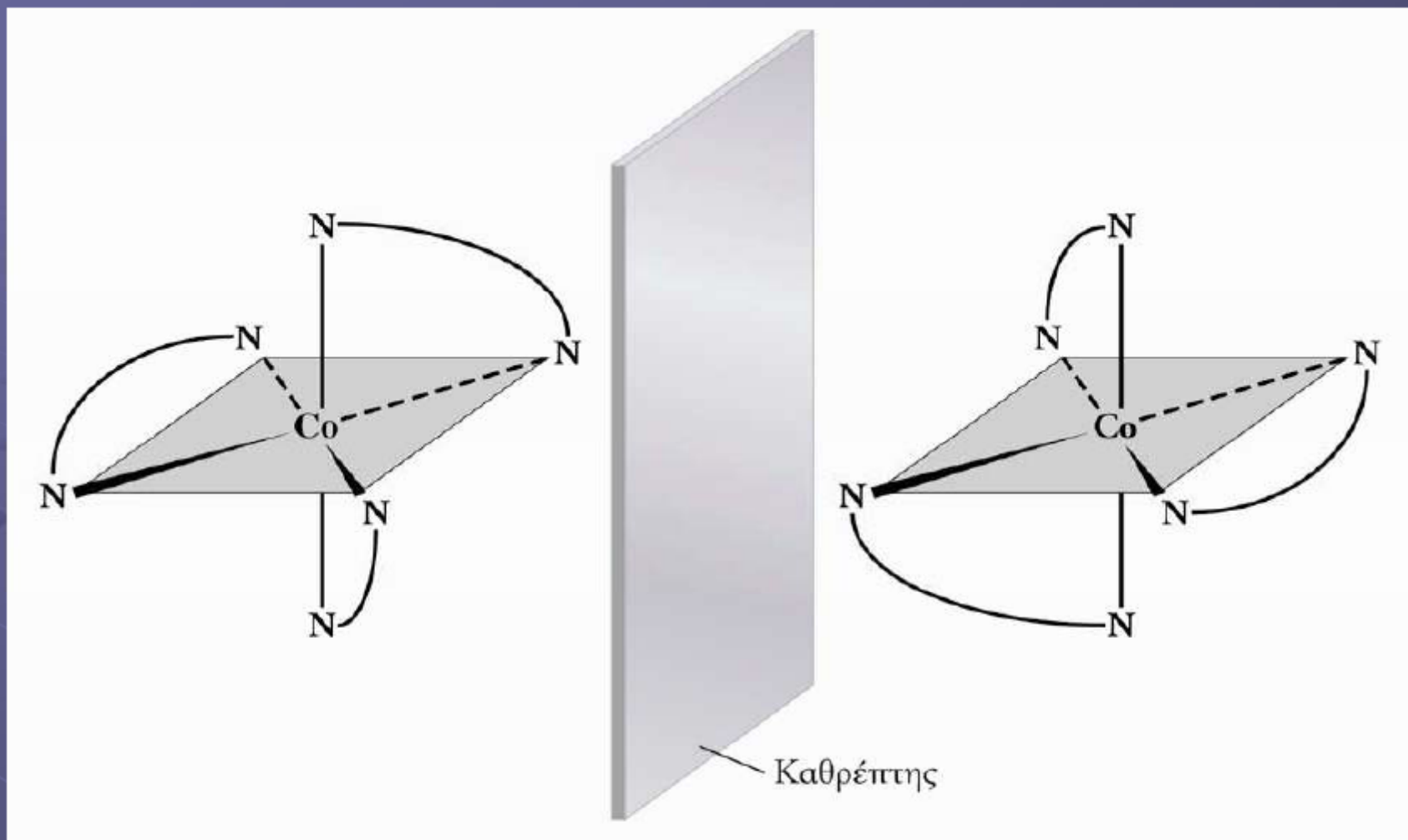
Trans (green)

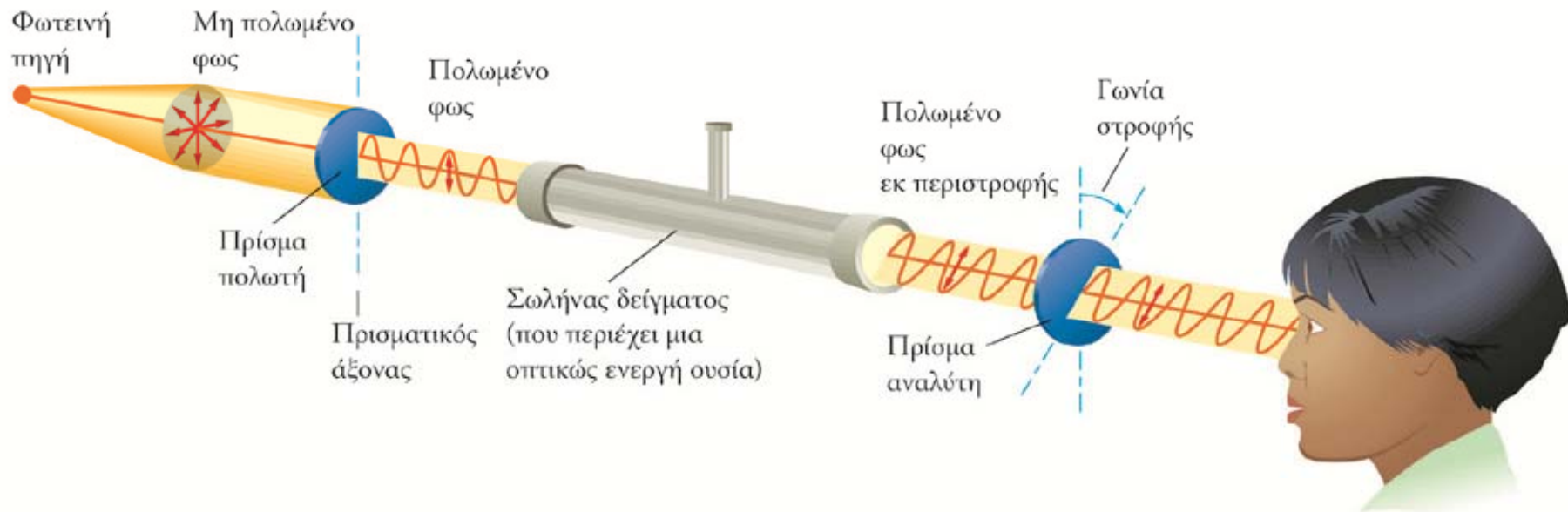
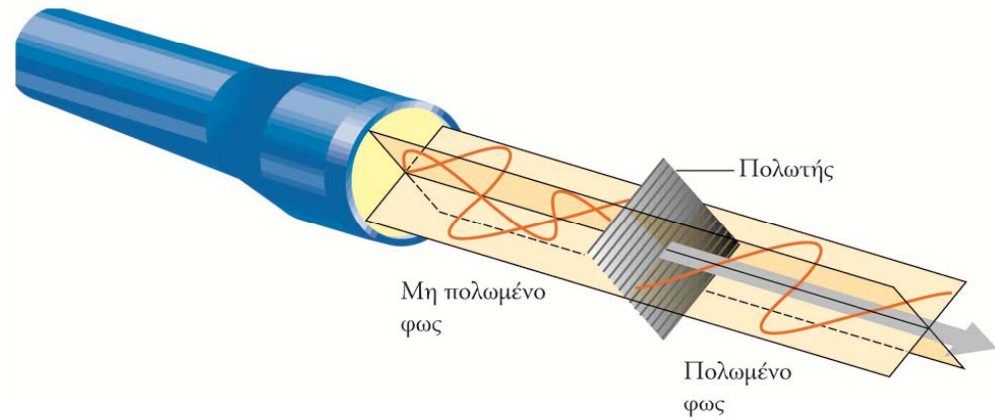
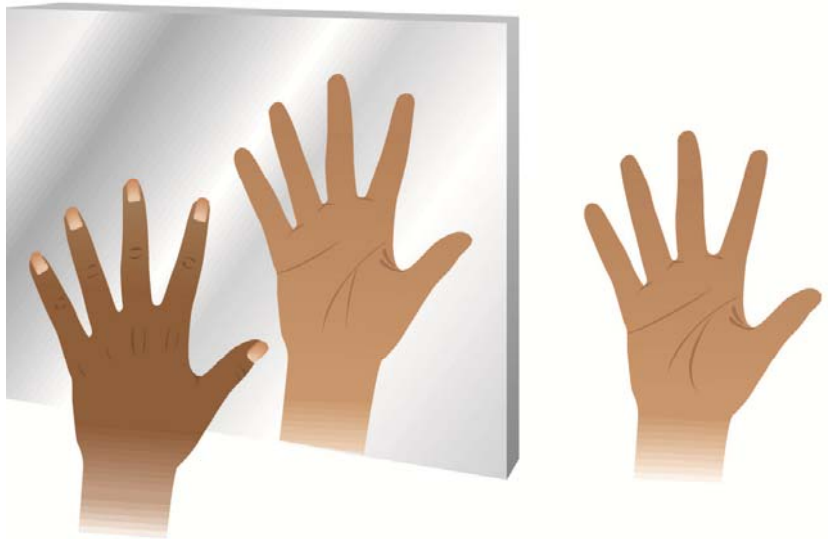
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Μοντέλο σφαίρας-ράβδου		
Συντομογραφική απεικόνιση		
Χρώμα	Πορφυρό	Πράσινο



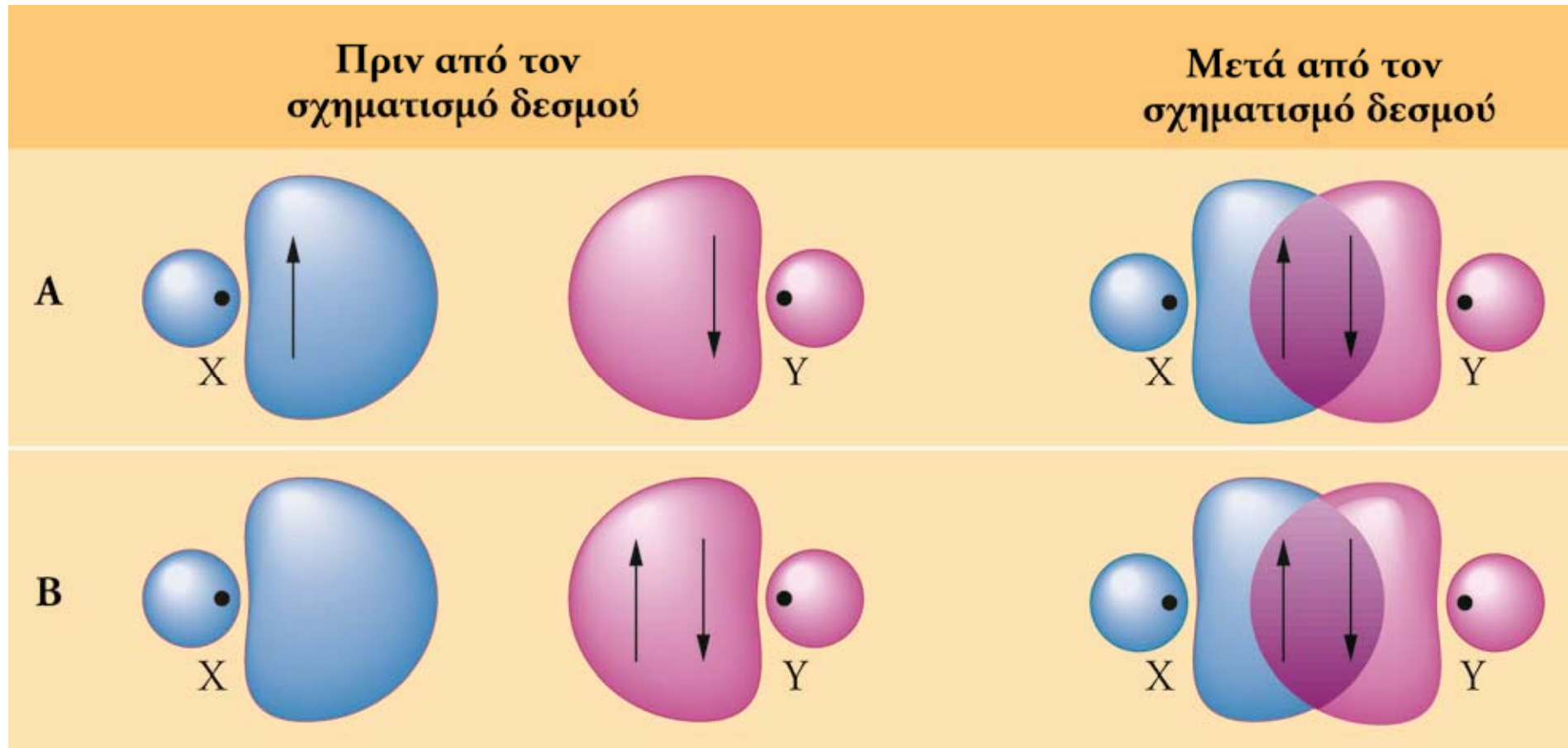


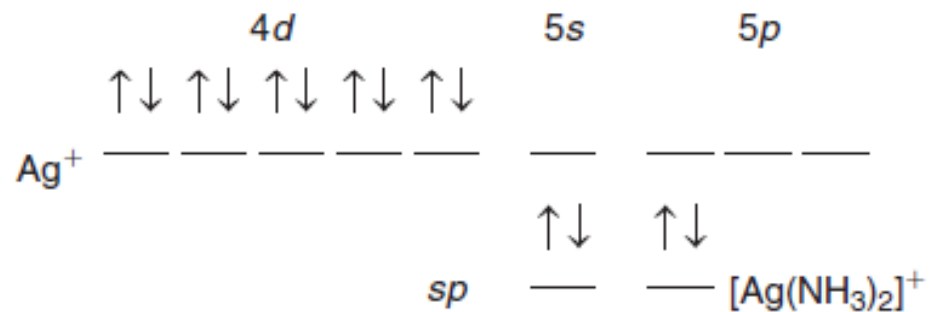
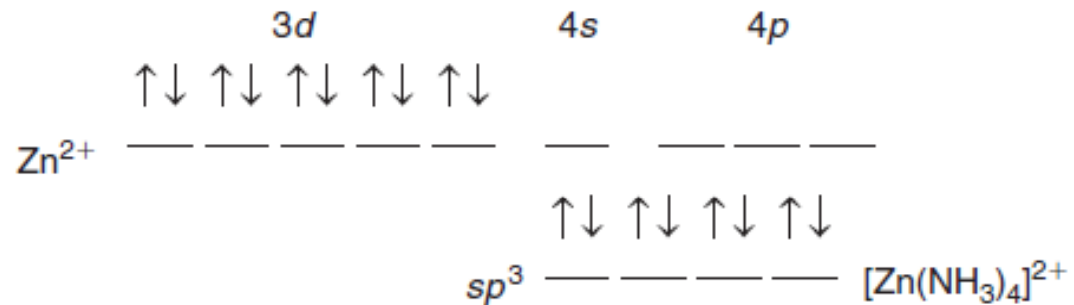
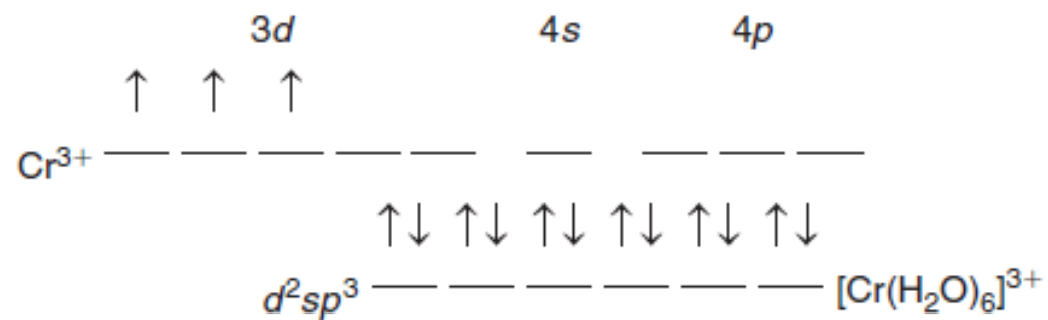
Οπτικά ισομερή

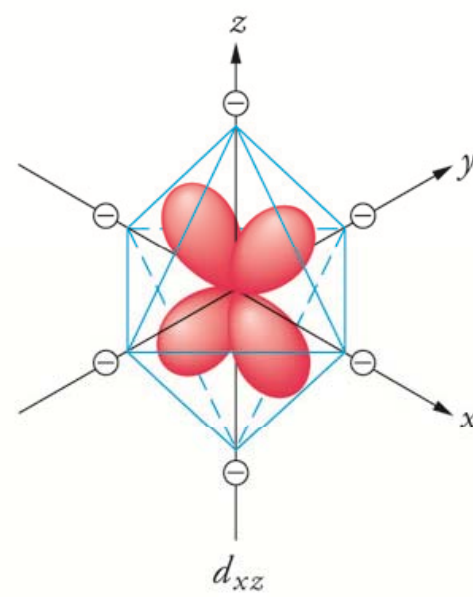
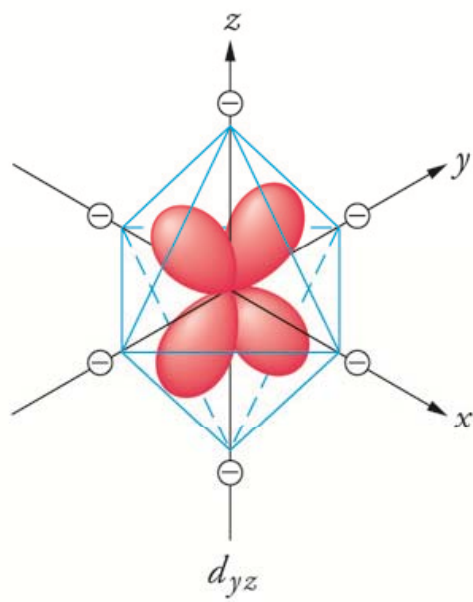
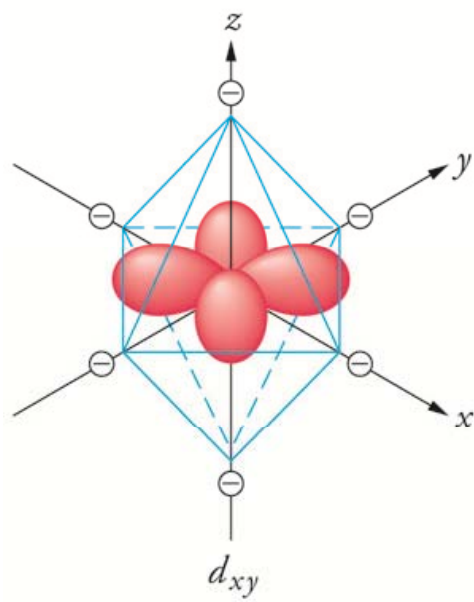
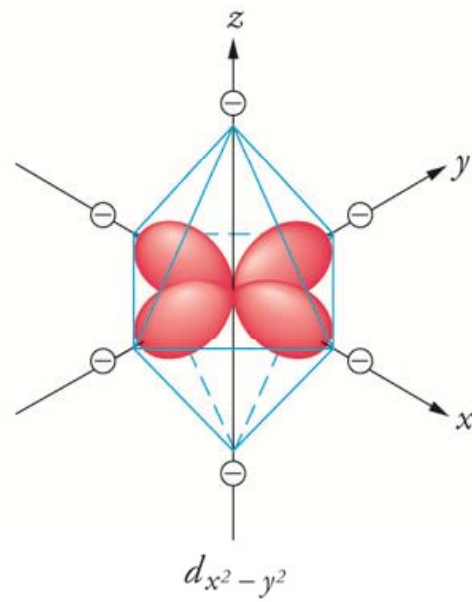
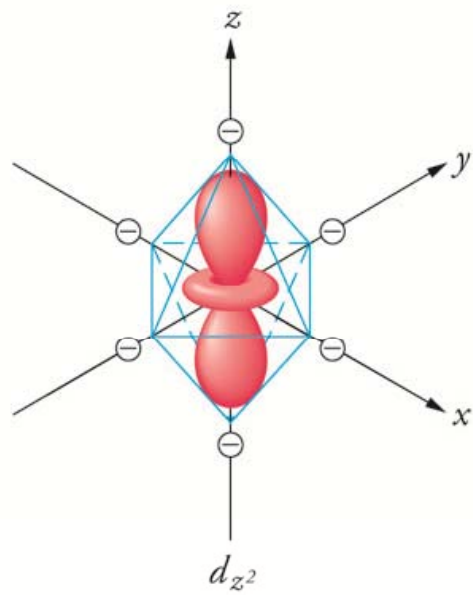


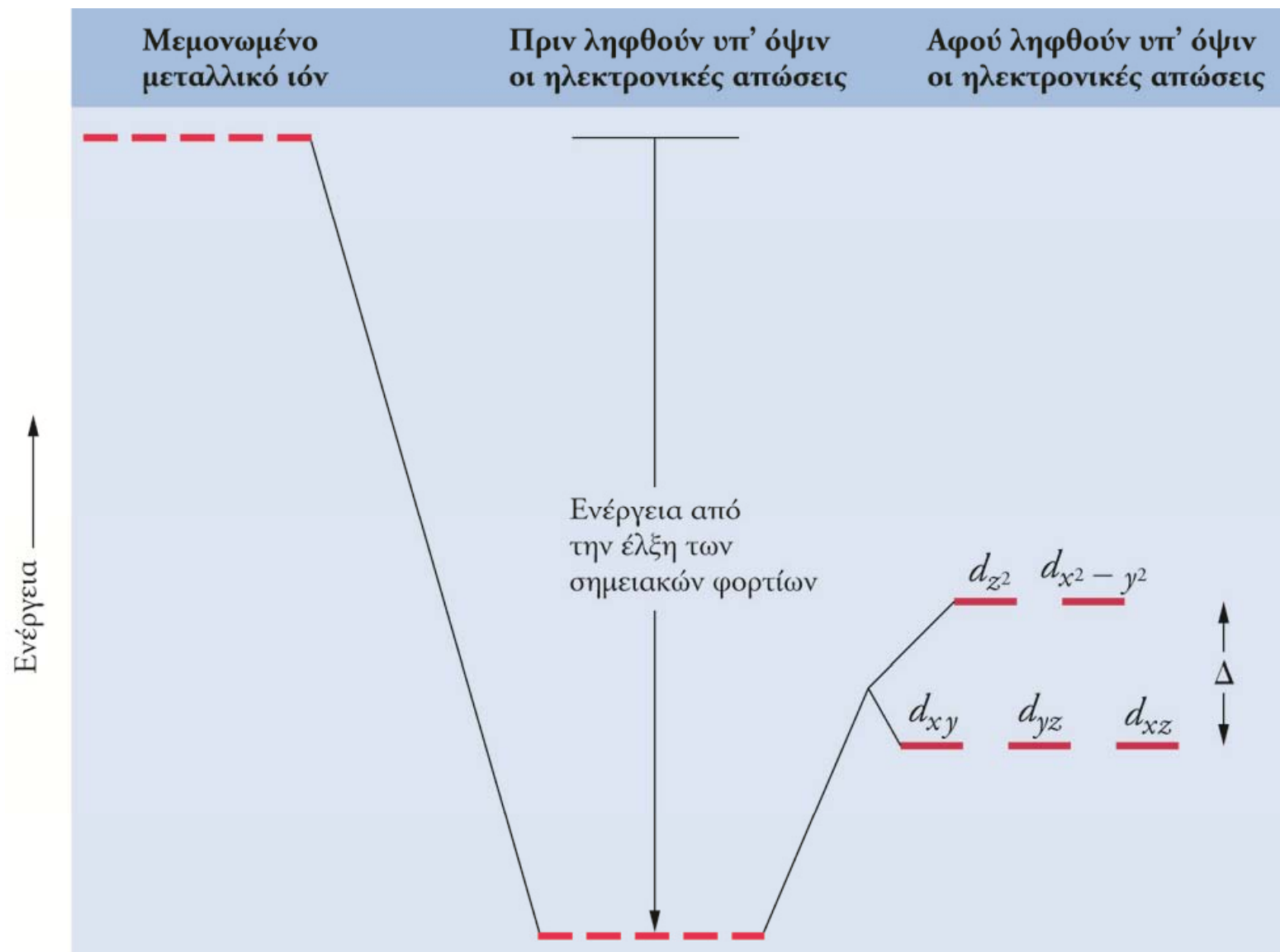


Η θεωρία του δεσμού σθένους στα σύμπλοκα

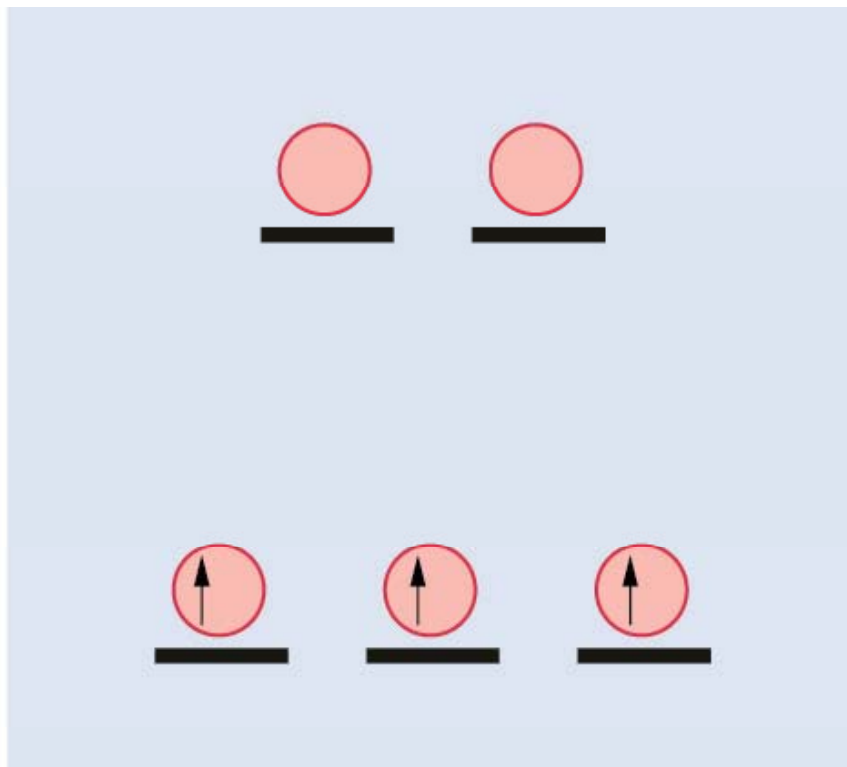




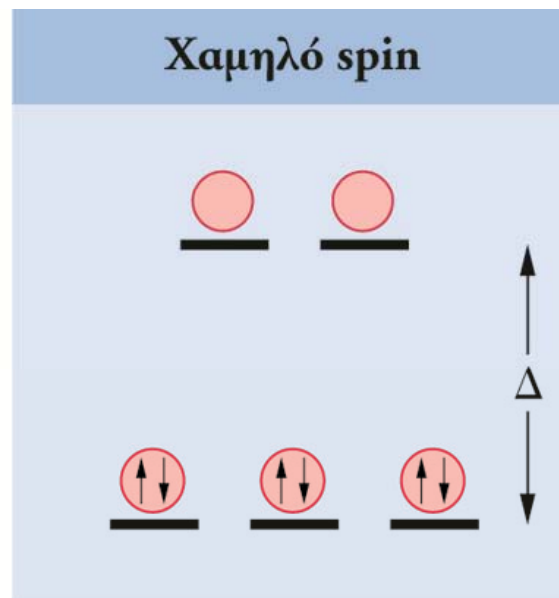




Ενέργεια ↑

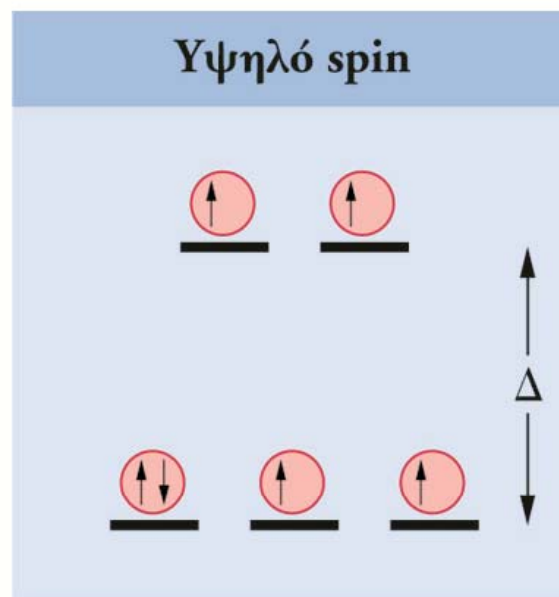


Ενέργεια ↑

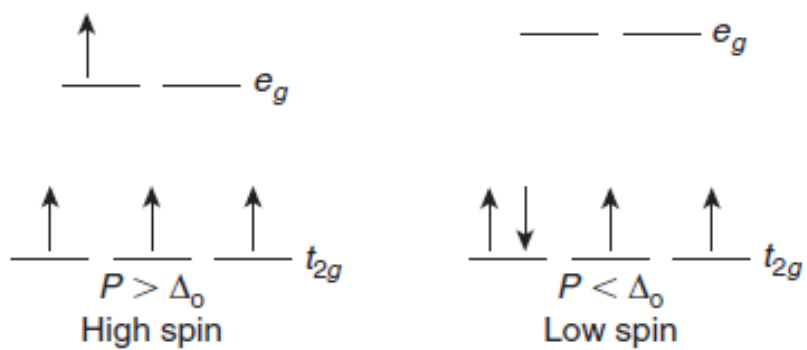


A

Ενέργεια ↑



B



Crystal field splitting energy compared to the electron pairing energy.

Χρώμα συμπλόκων

- Το χρώμα των συμπλόκων εξαρτάται από το **μέταλλο** και την **οξειδωτική κατάσταση**.

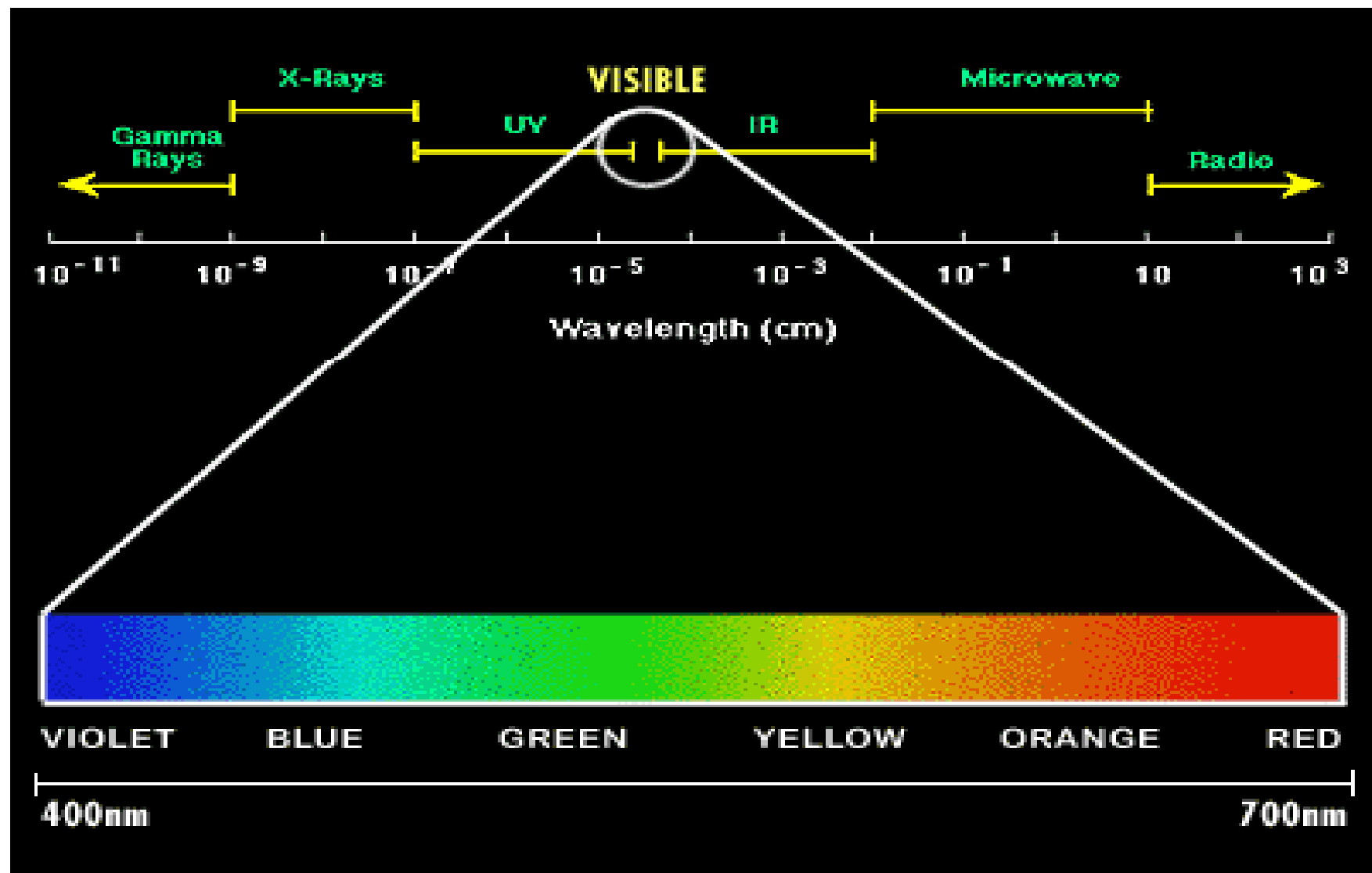


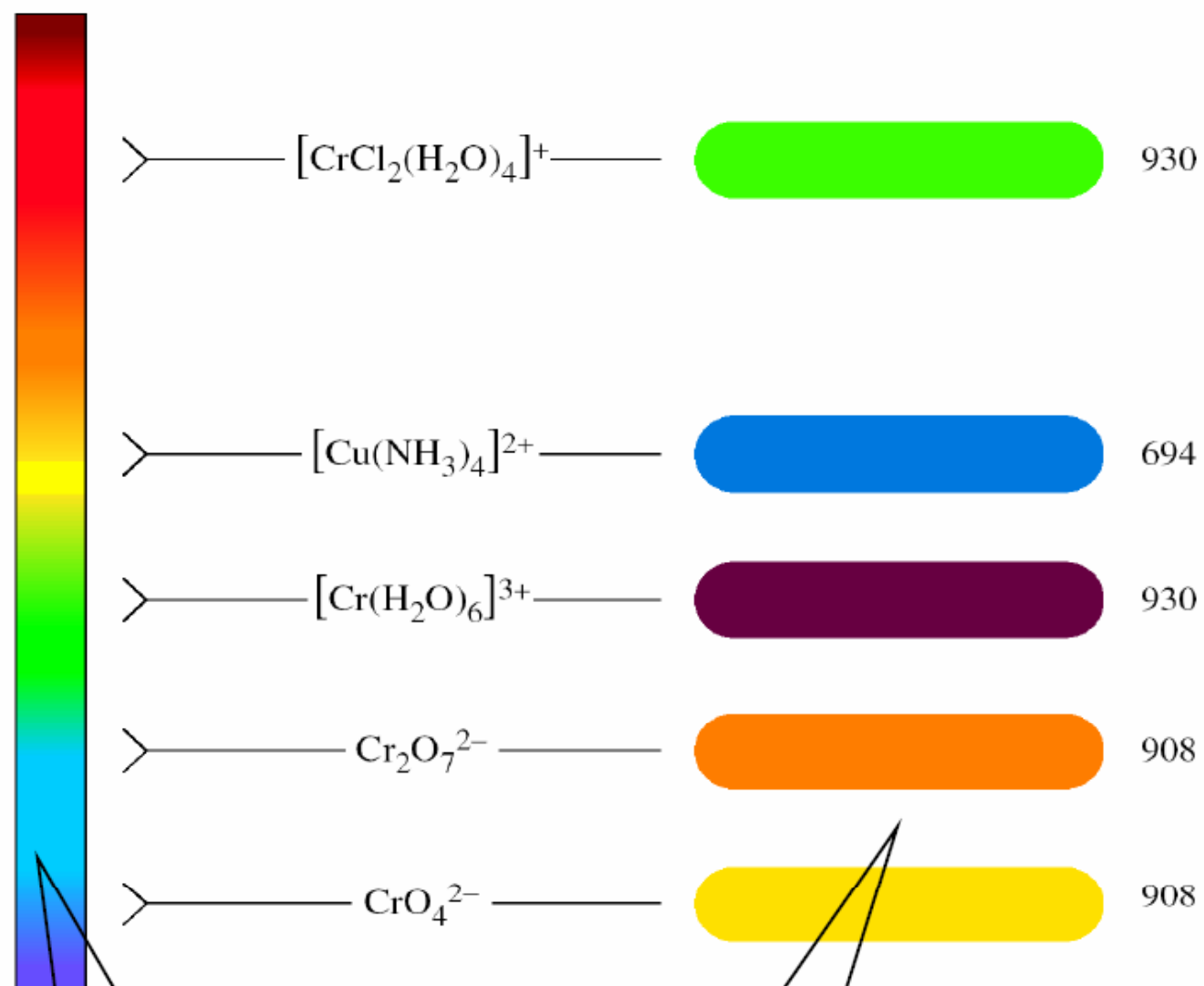
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ είναι γαλάζιο προσθέτοντας NH_3 μετατρέπεται σε $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ βαθύ μπλέ
- Μερικώς συμπληρωμένα d τροχιακά είναι συνήθως
*απαραίτητο να υπάρχουν ώστε τα σύμπλοκα να είναι
έγχρωμα
- d^0 μεταλλικά ιόντα είναι συνήθως άχρωμα. Εξαιρέσεις: MnO_4^- και CrO_4^{2-} .

Τα έγχρωμα σύμπλοκα απορροφούν το ορατό φως .

- Το χρώμα που αντιλαμβανόμαστε είναι το συνολικό φως που δεν απορροφάται από το σύμπλοκο.

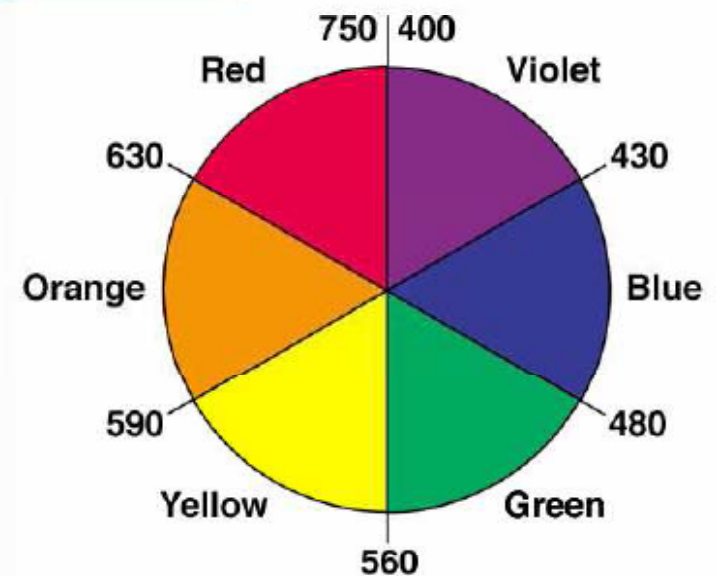
* Το χρώμα των συμπλόκων οφείλεται σε ορισμένες περιπτώσεις και στην απορρόφηση φωτός από τα ligand



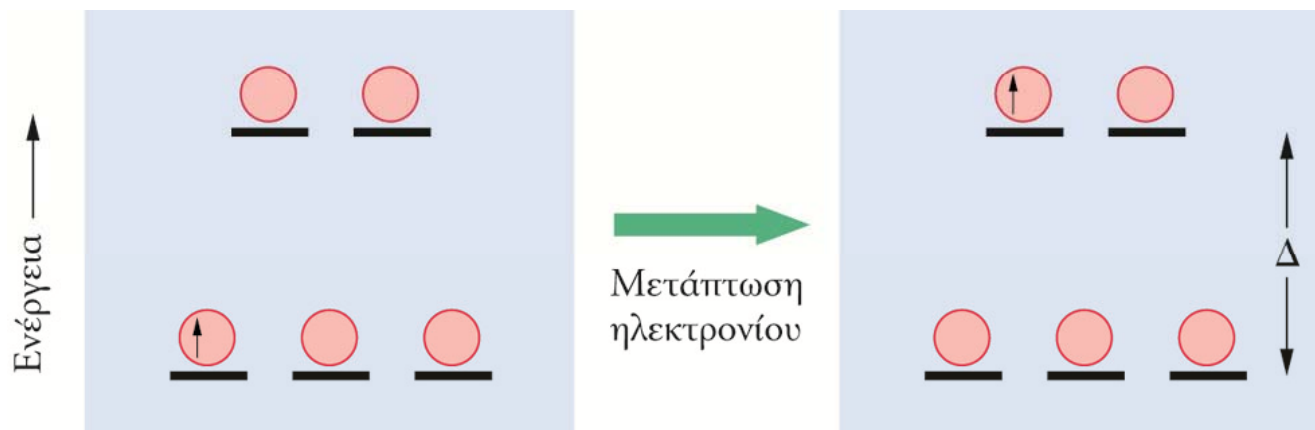
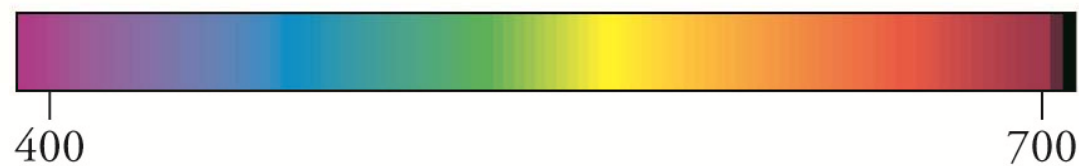
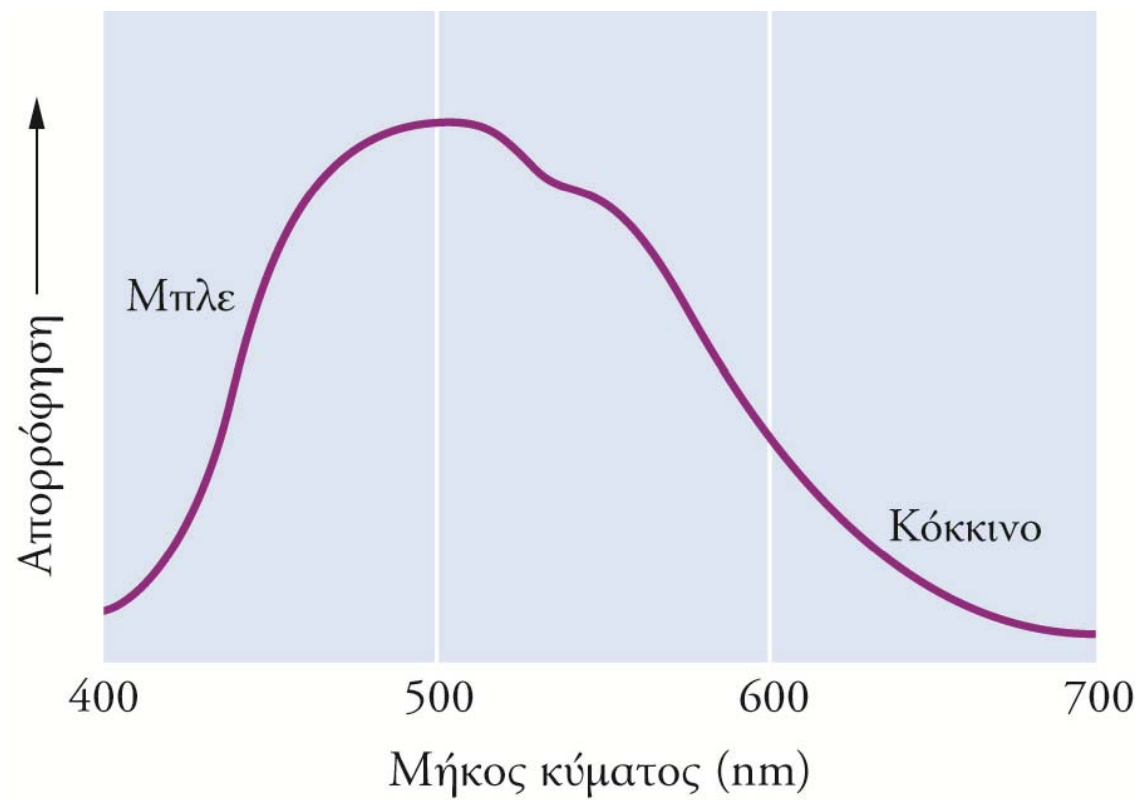
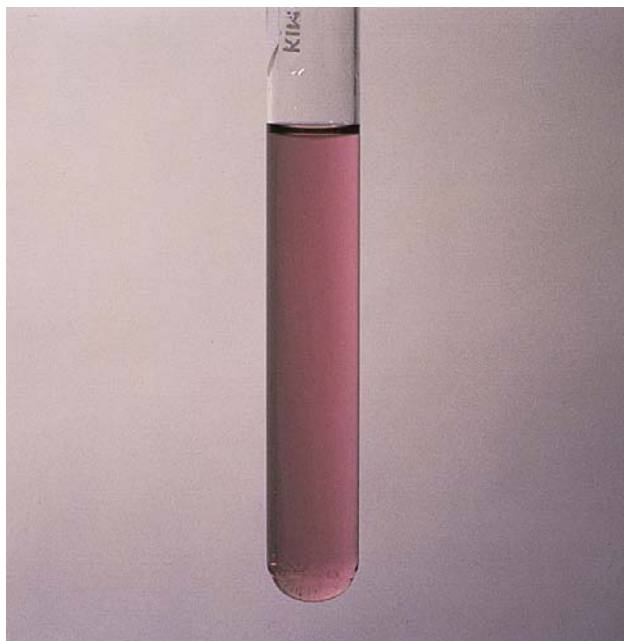


Σχέση ανάμεσα σε απορροφούμενο και παρατηρούμενο χρώμα

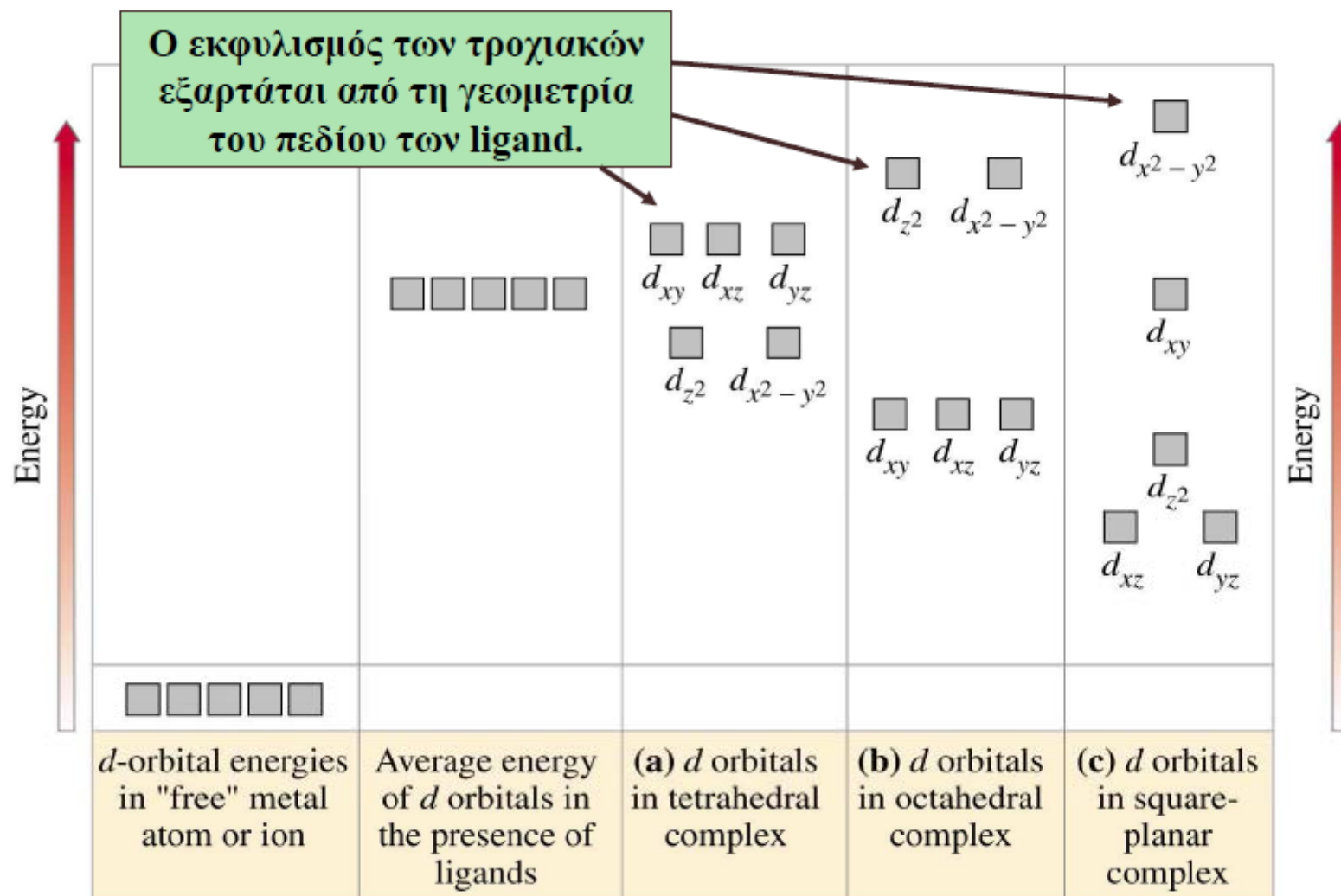
Απορροφούμενο μήκος κύματος (nm)	Απορροφούμενο χρώμα	Παρατηρούμενο χρώμα (κατά προσέγγιση)*
410	Βιολετί	Πρασινοκίτρινο
430	Βιολετί-κυανό	Κίτρινο
480	Κυανό	Πορτοκαλί
500	Κυανοπράσινο	Ερυθρό
530	Πράσινο	Πορφυρό
560	Πρασινοκίτρινο	Βιολετί
580	Κίτρινο	Βιολετί-κυανό
610	Πορτοκαλί	Κυανό
680	Ερυθρό	Κυανοπράσινο
720	Πορφυρό-ερυθρό	Πράσινο



*Το ακριβές χρώμα εξαρτάται από τις σχετικές εντάσεις των διαφόρων μηκών κύματος που προέρχονται από το αντικείμενο και από την ανταπόκριση του οφθαλμού σε αυτά τα μήκη κύματος.



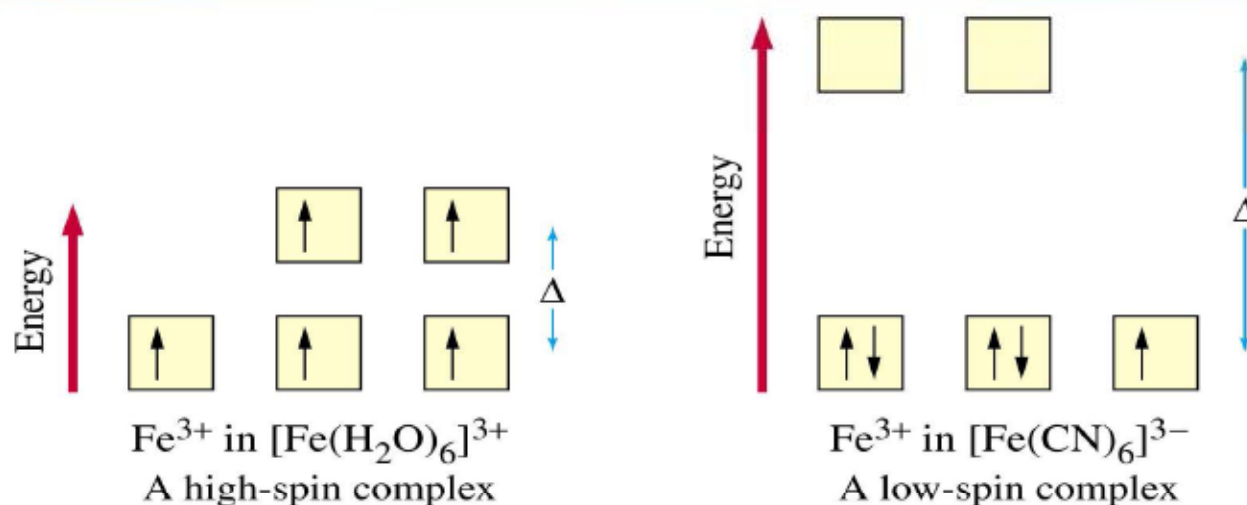
Δεσμοί στίς σύμπλοκες ενώσεις: Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου



Δεσμοί στις σύμπλοκες ενώσεις: Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

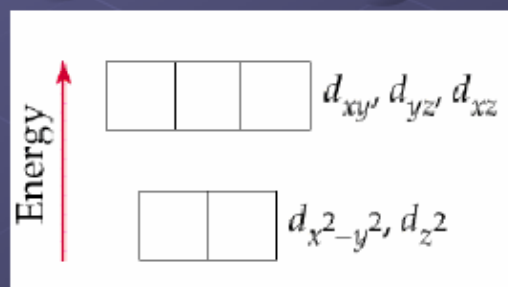
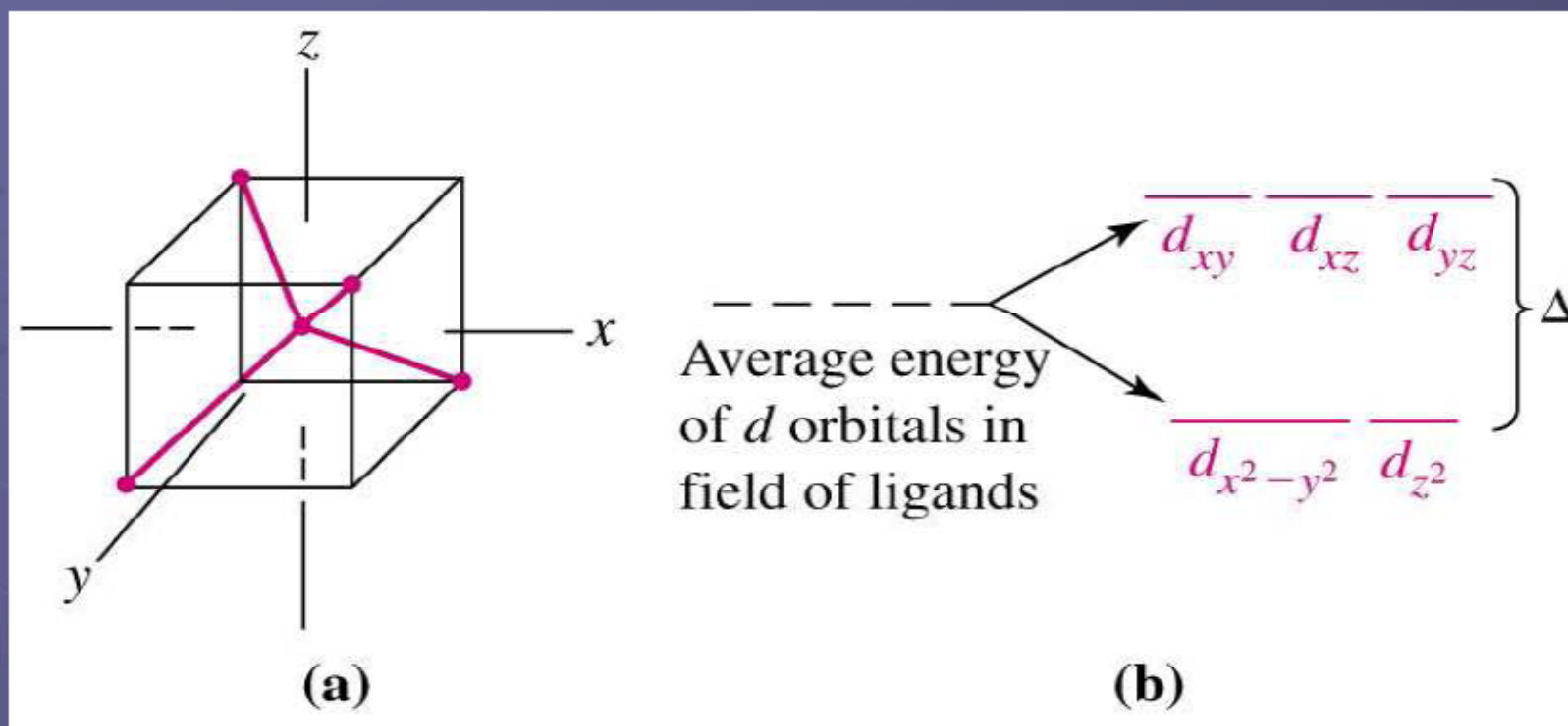
Η *φασματοχημική σειρά* δείχνει τη σχετική ικανότητα των ligands να διασπούν τα ενεργειακά επίπεδα των *d*-τροχιακών.

Field strength	Strong	Weak
	$\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$	
<i>d</i> -Level splitting, Δ	Large	Small



ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Εχουμε άρση του εκφυλισμού των d τροχιακών



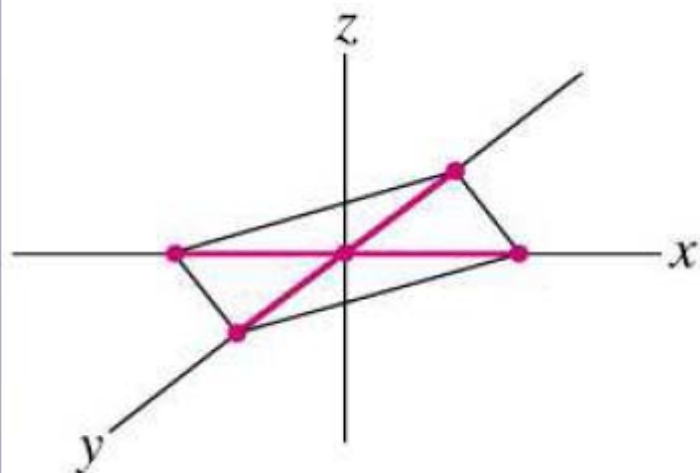
Η Δ είναι πιο μικρή και όλα
τα τετραεδρικά είναι
υψηλού σπιν

Επίπεδα τετραγωνική διάταξη

• Τα περισσότερα d^8 μεταλλικά ιόντα σχηματίζουν επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα..

– Η πλειοψηφία των συμπλόκων είναι χαμηλού spin.

– Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ir^+ , Au^{3+} .



$$\underline{d_{x^2 - y^2}}$$

$$\underline{d_{xy}}$$

$$\underline{d_{z^2}}$$

$$\underline{d_{xz}}$$

$$\underline{d_{yz}}$$