

稲わら水浸出液による鉄還元作用の機作

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	山内, 益夫
巻/号	41巻10号
掲載ページ	p. 389-394
発行年月	1970年10月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



稲わら水浸出液による鉄還元作用の機作*

—特にキレーションとの関連について—

山内 益夫**

1. 緒言

BLOOMFIELD は草本の水浸出液¹⁾あるいは種々の針葉樹および広葉樹の葉や樹皮の水浸液²⁻⁶⁾が無菌的に粘土中の鉄や酸化第二鉄を溶解し、かつ、この鉄の大部分が Fe(II) として溶液中に見いだされることを報告している。そしてこれらの水浸液による鉄の溶解、還元作用の機構として、酸化的条件下においても還元が進行すること、また生成した Fe(II) は pH がアルカリ側においても溶存することなどの実験結果から、鉄は最初なんらかのキレート剤により Fe(III) コンプレックスとして溶出され、さらにこれが比較的弱い還元作用を示す物質によってさえ容易に還元され、Fe(II) コンプレックスを形成して安定すると推察している。

筆者は最近稲わら水浸出液（以下水浸液と略称）中のいかなる物質がキレート作用を有するのか、そして鉄の還元に関与する物質は何かという点に着目し、これらの物質の検索を行なっているが、この過程で水浸液による鉄の溶出・還元作用の機構をあきらかにする必要を感じて若干の検討を試みた。

この場合、水浸液による鉄溶出作用と還元作用という二つの面をそれぞれ切りはなすことによって反応系の単純化をはかり、反応速度論的な検討を行なって、水浸液による鉄還元機構をあきらかにしようとしたのである。

ここに得られた結果の概要を報告する。

2. 実験方法

稲わら水浸出液の調整：収穫後の乾燥稲わらを 1 mm 以下に粉碎し、この粉末 50 g を 1 l のポリエチレン製試薬瓶に採り、水 400 ml と数滴のトルオールを加えて、3 時間往復振とうしたのち、8°C 恒温室において濾過する。120~130 ml の濾液が得られたが、これを稲わら水浸液として供試する。水浸液の pH は 6.1~6.3 であり、また蒸発乾固後灼熱して得られる損量は水浸液 1 ml あたり 11~12 mg であった。

鉄の定量：Fe(II) の定量は次のようにして行なった。被検液 (Fe(II) 50~300 μg を含む) を 50 ml メスフ

* 本報告の一部は昭和 44 年 6 月日本土壤肥料学会関西支部大会において報告した。

** 鳥取大学農学部 (鳥取市湖山町)

昭和 44 年 12 月 12 日受理

日本土壤肥料学雑誌 第 41 巻 第 10 号 p. 389~394 (1970)

ラスコに採り、酢酸緩衝液 (pH 5.5) 25 ml を加え、次いで 0.5% αα'-ジピリジル (以下 αα'-dipy. と略称) を 1 ml 加え、蒸留水で定容となし、波長 520 mμ で比色した。ただし、発色後比色するまでの諸条件については結果の項において述べる。また全鉄の測定法は塩酸ヒドロキシルアミンを添加する以外は Fe(II) の場合に準じたが、発色後吸光度が一定値に達するまで発色液を明所に放置した。

インキュベーションの条件：反応液は特別の場合をのぞき pH を約 3 とした (pH 3 を採択した理由については結果の項 (3) において詳述する)。その他の条件については結果の項において述べる。

3. 実験結果

1) 水浸液の鉄還元力の検討：それぞれ 0.5~20 mg の Fe(III) (FeCl₃ を使用) を含む溶液 25 ml に水浸液

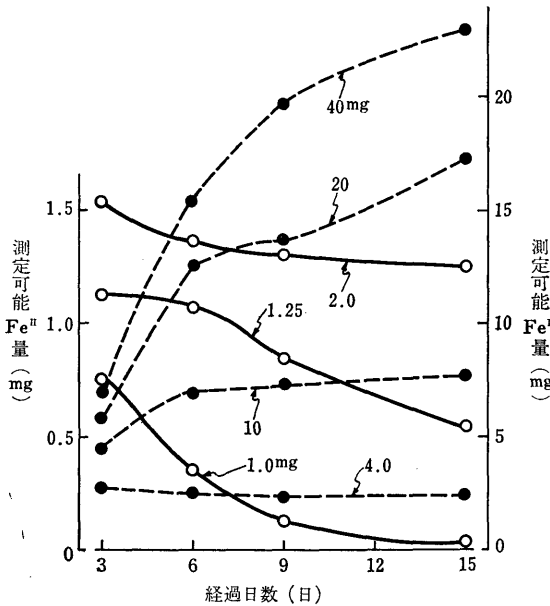
第 1 表 稲わら水浸液によって還元された Fe(II) 量 (8°C インキュベーション)

Fe(III) 含量 (mg/25 ml)	Fe(II) 生成量 (mg)		
	1 日	10 日	30 日
0.5	0.135	0.233	0.310
1.0	0.260	0.345	0.565
5.0	0.300	0.980	1.030
10.0	0.400	1.080	1.120
20.0	0.520	1.230	1.250

各 Fe(III) (FeCl₃) 溶液 25 ml に対し水浸液 1 ml 使用。

の 1 ml を添加し、8°C でインキュベーションし、時間の経過ともなる Fe(II) の生成量を測定した。その結果を第 1 表に示す。温度、光⁷⁾などの条件によっても還元される鉄の量が異なると思われるが、本実験では Fe(III) の含有量が異なると、あたかも水浸液の還元力が変化するような結果が得られた。すなわち、5 mg 以上の Fe(III) が含まれている場合には 1 mg 以上の Fe(III) が還元されるのに対し、1 mg 以下の Fe(III) を含む場合には、Fe(III) の全量が還元されることなく、その 50~60% が還元されるにすぎない。このことは水浸液による鉄の還元反応が、一見、化学量論的には進行しないことを示しているようにも見受けられる。

反応速度は各反応因子の濃度の積の函数であるから、この実験条件では、Fe(III) の濃度の高低によって反応速度が著しい影響をうけ、とくに鉄含量の低い場合には反応が遅く、30 日間のインキュベーションによっても



第 1 図 稲わら水浸液による鉄の還元

水浸液は FeCl_3 溶液 50 ml に対し 2 ml を添加する。インキュベーションは室内に放置して行なった。測定可能 Fe(II) 量は $\alpha\alpha'$ -dipy. を添加した直後に測定された値である。図中の数字は Fe(III) の供試量を示す。

平衡状態に達しなかったのではないかという点についても考慮する余地がある。

そこで、反応速度をはやめ得る条件(常温・明所)の下で、十分と考えられる時間インキュベーションして、水浸液による鉄還元量の測定を試みた。すなわち、それぞれ 1~40 mg の Fe(III) を含む塩化第二鉄溶液 50 ml に水浸液 2 ml とトルオール 2~3 滴を加えて実験室内に 15 日間放置し、その間経時的に Fe(II) の生成量を測定した。その結果を第 1 図に示した。この結果によれば、 Fe(III) の含有量が 4 mg 以下の場合には、測定可能な Fe(II) 量すなわち $\alpha\alpha'$ -dipy. を添加した直後に発色する Fe(II) 量は日数の経過と共に減少を示し、化学量論的な意味あいでの水浸液の鉄還元力は測定しがたいように思われる。

ここでみられる Fe(III) の含有量が 4 mg 以下の場合の生成 Fe(II) 量の経時的な減少には二つの原因が考えられる。一つは一部の Fe(II) が有機物と共に沈殿を起こすことによる。現在のところこの沈殿生成の原因については、かならずしも明確ではないが、この沈殿は本実験の範囲では Fe(III) 含量が少ないほど多量であり、 Fe(III) 含量が 10 mg 以上の場合には生成しない。またこの沈殿は高濃度の酸に可溶である。沈殿生成は温度が高いほど促進されるが、これに対する光の効果は大きくない。

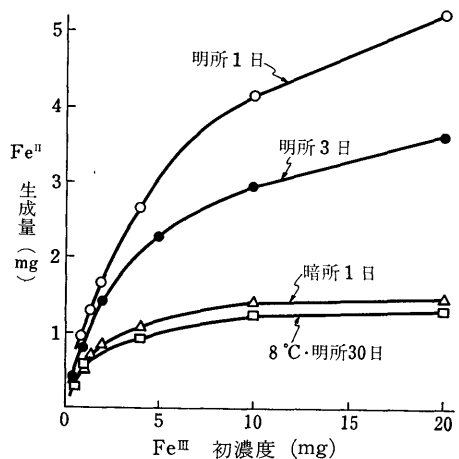
い。他の一つの理由は沈殿を生成しない溶液中の Fe(II) にあっても、 $\alpha\alpha'$ -dipy. 添加直後には発色し得ない形態への Fe(II) の変化による。このような Fe(II) も有機物の量に対して鉄の量が少ない場合ほど多い。この形態にある Fe(II) は経時的に増加するようである。

この実験においても、前記の実験結果と同様に Fe(III) の供試量が少ない場合には、水浸液の還元力が十分に発揮されていないという点を指摘できる。

以上の結果からあきらかなように、水浸液による鉄還元反応は、いわゆる分析化学的な酸化還元反応にみられる二次反応に基づく反応とは異なるものようである。したがって、その還元能の評価も、ある限定された条件での相対的なものでなければならぬように考えられる。

このような観点から、水浸液による鉄還元反応がいかなる機作に基づくかをあきらかにする必要があり、このために以下に述べるような実験を行なった。

2) 水浸液による鉄還元の機作： Fe(III) 濃度の異なる塩化第二鉄溶液各 25 ml に水浸液 1 ml を添加し、異なる条件下に放置した後の生成 Fe(II) 量を測定した。その結果を第 2 図に示す。この実験におけるインキュベーションの条件は、明所(夏期南側実験室窓辺) 1日、明所(冬期北側実験室内) 3日、暗所(夏期南側実験室内に置いて暗箱内) 1日、8°C 明所恒温室(160 W 蛍光灯直下 2 m) 30日とそれぞれ異なるものである。しかしながら、得られた曲線はいずれも MICHAELIS-MENTEN⁸⁾ あるいは LANGMUIR⁹⁾ の式であらわされる曲線



第 2 図 Fe(III) 濃度別 Fe(II) 生成量
各反応液は FeCl_3 溶液 25 ml に水浸液 1 ml を添加する。
○—○ 南側窓辺(夏) ●—● 北側室内(冬)
△—△ 南側・暗箱(夏) □—□ 8°C恒温室(160 W 蛍光灯下)

2 ml を添加し、少量の蒸留水を加えたのち、適当濃度の塩酸および可性ソーダ液を滴下して、pH を 2~11 の範囲内で 10 段階に調整し、さらに蒸留水を加えて、全量を 50 ml とする。これを実験室内（冬期北側）に 2 日間放置したのち、鉄の定量に供した。なお、いずれの pH 値においても沈殿は生成しなかった。溶液中の Fe(II) 測定値を第 5 図に示す。本図によって、pH の上昇とともに Fe(II) 量の変化をみると、 $\alpha\alpha'$ -dipy. を添加した直後に比色された Fe(II) 量は pH の上昇とともに減少するが、pH 3 付近に一つのピークを示している。

一方、同反応液をカチオン交換樹脂 (Dowex 50 W-X 8) 柱に通し、これを通過した溶液中の全鉄量を第 5 図に併記したが、これによると、Fe(II) 量の変化とまったく対照的に、pH 3 以上では pH の上昇とともに、カチオン交換樹脂によって捕捉されない鉄が増加している（この場合、水浸液無添加の塩化鉄溶液では pH による変化はなく、いずれの pH においても、ほとんど全量の鉄が樹脂に捕捉された）。これらの結果は、水浸液による鉄還元反応が pH によって影響されたのではなく、むしろ pH の上昇とともに、鉄は Fe(II)-有機物錯体としていっそう安定化し、 $\alpha\alpha'$ -dipy. を添加した直後には発色しないような形態になることを示唆していると思われる。この点を確認するため、pH を調整した上述の

第 2 表 反応液の Eh

Initial pH	Eh ₆ (mV)
1.8	451
2.8	340
3.8	320
4.9	320
6.2	310
7.2	310
8.5	310
9.9	330
11.2	320
Fe(II)+水浸液	320
Fe(III)+水浸液*	538

Fe(III) 2.2 mg+水浸液 2 ml/50 ml

インキューベーション: 明所 2 日

* 暗定にて測定

pH ではほとんど同値となり鉄の還元はほとんど pH に影響されていないことがうかがわれる。したがって、水浸液による鉄還元反応の考察には、 $\alpha\alpha'$ -dipy. 添加直後には発色され難い Fe(II)-有機物錯体形成にとって悪条件である pH 3 を使用することが有利であることがわかる。

反応液の Eh₆ を測定して、その結果を第 2 表に示した。なお、この場合、pH の相違に対する Eh 値の補正は、それぞれ pH を変えた 2.2 mg Fe(II) (モール塩) 溶液に 2 ml 水浸液を加え蒸留水で 50 ml とした反応液の Eh-pH 曲線を用いて行なった。第 2 表からあきらかなように、pH が極端に低い場合をのぞき、Eh₆ は各

第 3 表 暗所におけるシュウ酸存在下の鉄の酸化

供 試 Fe(II) 量*	シュウ酸 添加量	Fe(III) 生成量(mg)			
		0 時間	31 時間	56 時間	80 時間
1.95 4.74 9.58	0	0 0 0	0.03 0 0	0 0 0	0 0 0
1.95 4.74 9.58	20	0.19 0.26 0.52	1.08 1.82 2.48	1.31 2.20 2.76	1.50 2.63 3.48
1.95 4.74 9.58	40	0.37 0.48 0.68	1.35 2.56 3.88	1.64 3.31 5.12	1.75 3.51 5.09

反応液は室内・暗所に放置した。

* モール塩使用。

第 4 表 シュウ酸による明および暗所における Fe の酸化・還元反応

シュウ酸 添加量	供 試 Fe(III) 量	Fe(II) 量 (mg)			
		0 時間	5 分 明所*	48 時間 (暗)	80 時間 (暗)
5 5 5	2 5 10	0.28 0.46 0.64	1.82 4.16 6.04	0.43 2.65** 4.27**	0.36 0.85 2.70

30°C 恒温器 (暗所) 内に、溶液をシャーレに入れて放置。

* 測定後 10 mg シュウ酸添加。

** 測定後 30 mg シュウ酸添加。

4) 暗所における酸化型への“もどり”反応: 鉄-有機物錯体が明あるいは暗処理によって、その電荷を変えることは古くから知られた事実である。

本研究においては、シュウ酸溶液中での暗所における Fe(II) の酸化現象について検討を行なった。0, 20, 40 mg のシュウ酸を含む溶液 50 ml を 100 cc のビーカーに取り、これに Fe(II) (モール塩) をそれぞれ約 2.5, 10 mg 添加して室温・暗所に放置し、経時的に Fe(II) (発色後一晚暗所に静置したのち比色) と全鉄を測定し、両者の差を Fe(III) 量とした。この結果を第 3 表に示す。本表からあきらかなようにシュウ酸の添加は著しく Fe(II) の酸化を促進している。

また一方、光浴にさらされる条件下では、シュウ酸や EDTA の存在が鉄の還元をもたらすことも知られている^{10,11)}ので、本研究では Fe(III) (塩化第二鉄) 溶液にシュウ酸を加え、明・暗両処理を交互に行なった場合の明所における Fe(III) の還元、暗所における Fe(II) の酸化について検討し、第 4 表に示す結果を得た。この結果から、シュウ酸を含む Fe(III) 溶液は短時間の明処理 (約 5 万ルクス) により、かなり還元され、ついでこれを暗所に移すと、再び酸化をうけることがわかる。これに

対して水浸液の場合には、このようなシュウ酸の作用とは異なり第2図および第3図(c)に示されたように、暗所においてもみかけ上還元反応のみが進行するように見受けられる。

以上にのべた諸結果から、水浸液と鉄の反応は、明・暗両処理によって酸化・還元反応の逆転を示すシュウ酸などの場合とは著しく異なっていると考えられる。

4. 考 察

本実験で検討された水浸液-鉄溶液系中には、各種形態の鉄が含まれていると思われるが⁷⁾、これらすべてを分別・定量することは現在のところ著しく困難な面がある。すなわち、本実験の水浸液-鉄溶液系中には、(1)遊離のFe(II)。(2)安定度の低いFe(II)-有機物錯体。(3)安定度の高いFe(II)-有機物錯体。(4)遊離のFe(III)。(5)安定度の低いFe(III)-有機物錯体。(6)安定度の高いFe(III)-有機物錯体。あるいは場合によっては極微量の(7)会合度の低い加水水酸化鉄ゾル、または(8)会合度の高い加水水酸化鉄ゾル、などの混在することが考えられる。さらに塩化第二鉄の溶液それ自身(pH≒3)を長時間放置すると、塩酸ヒドロキシルアミンでは容易に還元されないか、あるいは還元されても $\alpha\alpha'$ -dipy.との反応に長時間を要するような形態の鉄が生成する。この鉄は鉈酸を添加しても還元、発色反応が促進されないという点で(8)の形態とは区別される。さらに第1図の説明で述べたように、水浸液とFe(III)の割合のいかんによっては、有機物と共沈する鉄も存在するので、反応系内の鉄の形態はいっそう複雑なものとなっている。このようにいろいろな形態の鉄のうち、本実験では還元鉄(Fe(II))として、通常(1)および(2)が、また場合によってはさらに(3)の一部までが検討の対象にされた。したがって、かならずしもFe(II)全量を対象となし得なかった場合もあろうと思われる。

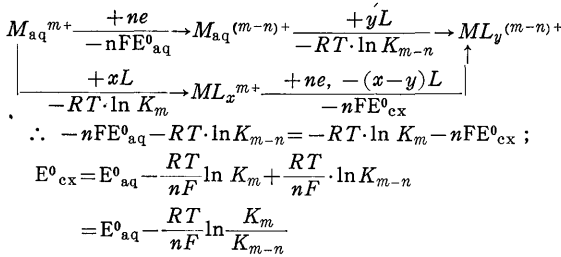
第4図に示したように、水浸液によって鉄が還元される場合、中間体としてFe(III)-有機物錯体が形成されるとする本研究の結果は、BLOOMFIELDの推察¹⁻⁶⁾と一致するものである。しかし、BLOOMFIELDの場合、反応の律速段階は第4図に示した k_{+1} にあると考えられているが、本研究の結果ではむしろ、これを k_{+2} に求めなければならない。この相違はBLOOMFIELDの場合には、 k_{+1} が固相からの鉄の溶出という因子を含んでいることに基づいており、本研究の場合とは趣を異にするといつてよいであろう。 k_{+2} に律速段階のあることは水浸液とFe(III)溶液が混合された反応液をカチオン交換樹脂に通した場合、樹脂を通過した鉄の量は樹脂操作を受けるま

での放置時間にほとんど影響されない¹²⁾ということからも明らかである。

第4図の仮説を立証するためには、中間複合体の同定あるいは、複合体形成の有無にともなう反応系のkineticエネルギーの変化を求めることなどが必要であろう。しかし、この反応系のkineticエネルギーをおさえるまでもなく、水浸液による鉄の還元反応が、Fe^{III}(aqueous)/Fe^{II}(aqueous)系の酸化電位よりも低い酸化電位を有する水浸液中の物質によってのみ進行するという、いわゆる分析化学的な酸化還元反応ではないことは、第1表および第1図からもあきらかである。一方、中間複合体の形成を想定した場合、光浴にさらすことなく還元反応が進行するという事実は、想定したFe(III)-有機物錯体はFe(II)-有機物錯体よりも安定度が低いことを暗示するものである。またBLOOMFIELD²⁻⁶⁾の述べている、Fe(III)-有機物錯体の形成が酸化的条件下での還元を可能にしたということは、いいかえると、錯体形成は鉄水合物であるよりも還元に対する活性化エネルギーを低下させるということになると考えられる。そこで、金属有機物錯体における酸化還元反応の理論に基づいて、以下のように上述の推論の妥当性を考察した。

一般に錯形成反応における酸化電位の変化については次のようにいわれている。「金属イオンに結合している水分子を他の中性分子で置換すると、電位はより負(ヨーロッパ式)に移行するのが普通である。つまり酸化型がより安定となる。水分子を負のイオンで置換した場合にはさらに負に移行する」¹³⁾このように、一般論としていわれるこの内容は、本研究で想定した仮説で期待される、「中間複合体としてのFe(III)-有機物錯体の形成が還元に対する活性化エネルギーを減ずるのであろう」という推定とはあきらかに相反している。しかし、上述の一般論にも例外として、鉄の場合がよく知られた例としてあげられている¹⁴⁾。たとえば、Fe^{III}(aqueous)/Fe^{II}(aqueous)の E_0 が+0.77であるのに対し、Fe(C₂O₄)₂³⁻/Fe(C₂O₄)₂²⁻は+0.02であるが、Fe^{III}(dipy.)₃/Fe^{II}(dipy.)₃で+1.10、Fe^{III}(o-phenanthroline)₃/Fe^{II}(o-phenanthroline)₃が+1.12のごとくである。このように理論的には鉄の場合、錯体を形成する配位子のいかんによっては還元に対する活性化エネルギーを低下させる可能性が考えられる。

鉄が錯体を形成して還元される過程における逐次段階のそれぞれに対する自由エネルギーの変化と、錯体形成による系の酸化電位の変化とを組み合わせることによって、第3表および第4表にみられた暗所での酸化型への“もどり”反応を説明することが可能であり、また水浸



第 6 図 還元過程の逐次段階に対する自由エネルギーの変化⁷⁾ (脚注参照)

E_{aq}^0 : 水和イオンの標準酸化電位

E_{ex}^0 : 錯体の標準酸化電位

M : 金属

L : 配位子

液と鉄の反応における暗所での還元反応の進行条件についても、あきらかにすることができる。すなわち、錯体の還元過程における逐次段階の自由エネルギーの変化は第 6 図のようにまとめることができる¹⁶⁾。本図からあきらかなように、鉄がシュウ酸と共存する場合には、鉄が水和イオンの状態にある場合より酸化されやすいということは、 $E_{ex}^0 < E_{aq}^0$ すなわち、 $K_m > K_{m-n}$ の場合に該当する。ここでシュウ酸鉄に対する K_3 と K_2 はそれぞれ 18 および 5⁷⁾ である。一方、水浸液と鉄の系でみられたように、鉄の水和イオンに対するよりも酸化されがたく、むしろ還元されやすいという場合には、 $E_{ex}^0 > E_{aq}^0$ となり、この場合は $K_m < K_{m-n}$ とならねばならぬことを示すものである。BLOOMFIELD²⁻⁶⁾ によって報告され、その後一般的に認められるようになった酸化的条件下においても植物水浸液によって鉄還元が進行するという事実は、この $E_{ex}^0 > E_{aq}^0$ に対応するものとして理解されよう。また、もし第 4 図で述べたように、中間複合体と Fe(II)-有機物錯体とがその配位子である有機物が異なるものである場合には、 $Fe^{II}O_x$ の安定度恒数よりも $Fe^{II}O_y$ の安定度恒数が高くなければならないこともまた当然であろう。

以上述べたように、鉄の還元反応系における自由エネルギーの変化の理論では、中間体として Fe(III)-有機物

錯体の形成の仮説は妥当性が強いのであるが、中間複合体の形成にあずかる有機物が同定されていない現在、Fe(II) が錯体として安定化しているということが、とりもなおさず、その配位子が配位結合した場合には Fe(III) よりも Fe(II) の場合の方が安定度恒数が高いのであるとは結論できない。この点をあきらかにするためにはさらに検討が必要であろう。

5. 要 約

稲わら水浸出液による鉄の還元反応は、分析化学的な酸化還元反応にみられる化学量論によって説明できないことを認めた。そこでこの還元反応の機作をあきらかにするために、反応速度論的な検討を試みた。その結果 MICHAELIS-MENTEN の式によく適合する反応系であることが認められた。しかし、この反応は酵素による還元反応ではなく、鉄は中間体として Fe(III)-有機物錯体を形成したのち還元されるのであろうという仮説を提案した。そしてこの仮説の妥当性について、金属有機物錯体における酸化還元反応の理論に基づき若干の考察を行なった。

謝 辞 この研究は故山崎俊教授の指導のもとに行なわれたものである。また本報告をまとめるにあたって鳥取大学助教授長井武雄博士に有益な助言と御批判を賜わった。記してあつく御礼を申し上げる。

文 献

- 1) BLOOMFIELD, C.: *J. Soil Sci.*, 2, 196 (1951)
- 2) BLOOMFIELD, C.: *ibid.* 4, 5 (1953)
- 3) BLOOMFIELD, C.: *ibid.* 4, 17 (1953)
- 4) BLOOMFIELD, C.: *ibid.* 5, 39 (1954)
- 5) BLOOMFIELD, C.: *ibid.* 5, 46 (1954)
- 6) BLOOMFIELD, C.: *ibid.* 5, 50 (1954)
- 7) 川口桂三郎・松尾嘉郎: 土肥誌, 28, 1 (1958)
- 8) DAWES, E. A. 著, 中馬一郎他訳: 生物物理化学—基礎と演習一, p.133, 共立出版 (1964)
- 9) 広田鋼蔵・小泉正夫・飯塚義助: 物理化学の問題と解法, p.168, 朝倉書店 (1957)
- 10) 原田 光: 農化誌, 16, 541 (1940)
- 11) HILL-COTTINGAN, D. G.: *Nature*, 175, 347 (1955)
- 12) 山内益夫・田中正人: 未発表
- 13) RINGBOM, A. 著, 田中信行・杉 晴子訳: 錯形成反応, p.63, 産業図書 (1965)
- 14) GRADDON, D.P. 著, 黒谷寿雄他訳: 配位結合の化学, p.97, 化学同人 (1964)
- 15) GRADDON, D.P. 著, 黒谷寿雄他訳: 同上, p.94, 化学同人 (1964)

注

$$\begin{array}{l}
 M_{aq}^{m+} + ne = M_{aq}^{(m-n)+} \quad \Delta G_0 = -nFE_{aq}^0 \\
 ML_x^{m+} = M_{aq}^{m+} + xL \quad + RT \cdot \ln K_m \\
 M_{aq}^{(m-n)+} + yL = ML_y^{(m-n)+} \quad - RT \cdot \ln K_{m-n} \\
 M^{m+}/M^{(m-n)+} \text{ 系の酸化還元電位: } E_{aq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{m+}]}{[M^{(m-n)+}]} \\
 ML_x^{m+}/ML_y^{(m-n)+} \text{ 系の酸化還元電位: } \\
 E_{ex}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ML_x^{m+}]}{[ML_y^{(m-n)+}]}
 \end{array}$$