

量子化学計算による植物が生産するUV-B防御物質の物性値予測

桑畑 和明^{a†}, 佐久間 柚衣^{a†}, 川島 雪生^b, 福島 敦史^c, 長嶋 雲兵^d, 草野 都^{c,e*}, 立川 仁典^{a*}

^a横浜市立大学 大学院生命ナノシステム科学研究科 〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸22-2

^b理化学研究所 計算科学研究センター 〒650-0047 兵庫県神戸市中央区港島南町7-1-26

^c理化学研究所 環境資源科学研究センター 〒230-0045 神奈川県横浜市鶴見区末広町1-7-22

^d公益財団法人 計算科学振興財団 FOCUS 〒650-0047 神戸市中央区港島南町7-1-28

計算科学センタービル1F

^e筑波大学 生命環境系 〒305-8577 茨城県つくば市天王台1-1-1

e-mail address: kusano.miyako.jp@u.tsukuba.ac.jp, tachi@yokohama-cu.ac.jp

(Received: March 4, 2019; Accepted for publication: April 1, 2019; Online publication: July 12, 2019)

植物は自らがおかれた環境に適応するため、様々な防御物質を生産する。このような環境ストレスに関する防御物質の中で、二次代謝物は植物種により多種多様な化合物構造を有することが知られている。しかし、その重要性を解明するために必要な化合物に関する物性情報は、文献から得られる実測値が大部分である。さらに、これらはアナログデータが多くを占めることから、人手による文献検索により収集せざるを得ないのが現状である。本作業には膨大な時間がかかるため、これにとって代わる化合物物性予測法の開発が急務である。一方、量子化学計算を用いることにより化合物の構造情報から物性値を予測することが可能である。しかしながら、代謝物の実測値を予測するために、どの程度の計算精度が必要かという点に関しては十分な情報が得られていない。よって本研究では、植物二次代謝物が示す物性の実測値予測の精度向上のための計算手法を開発することを目的とした。植物二次代謝物は共役系を有する分子が多いため、紫外可視吸収スペクトル (UV スペクトル) はそれぞれの二次代謝物有する化学構造と相関性を示すことが知られている。このことから、二次代謝物が有する特徴量としてUVスペクトルデータに着目した。植物科学研究で用いられるモデル植物のひとつであるシロイヌナズナが生産する二次代謝物群のうち、紫外線ストレス条件下で蓄積する代表的な防御物質6種類に対し、半経験的分子軌道計算で物性予測値を得た。さらに、筆者らが補正を加えることによって求めたUVスペクトルの吸収極大値を文献の実測値と比較した。その結果、本研究で開発した手法は多大な計算能力を必要とせず、各化合物における紫外可視吸収極大波長の実測値を十分予測可能であることが判明した。以上のことから、本手法は、植物二次代謝物の化合物情報が入手できれば簡便に物性予測が可能であると考えられる。

キーワード: plant metabolism, Secondary metabolites, Physicochemical properties, Semi-empirical molecular orbital, PM3, CNDO/S.

1 はじめに

植物は動物と異なり、自らがおかれた環境から移動

することができない。しかしながら、植物は進化の過程において、乾燥、温度変化、光強度、土壌環境など、周りを取り巻く過酷な環境下を生き抜く防御機構の一つとして、二次代謝物の一種であるフェニルプロパノイドをはじめとする抗酸化物質を生産する能力を獲得してきた [1]。現在、これらの環境ストレスに対抗する植物特有

[†] Equal contribution

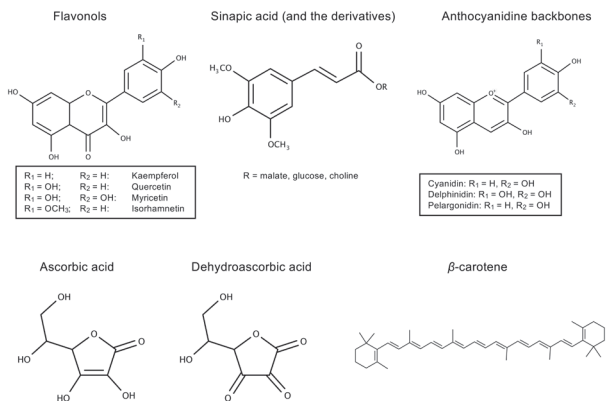


Figure 1. Typical examples of secondary metabolite which was produced by *Arabidopsis thaliana* under UV-B stress conditions. Anthocyanin is the glycoside of anthocyanidin. It is often modified by organic acids.

のシステムを理解するための解明が世界中で行われている。

植物が受ける環境ストレスの中で、太陽光に含まれる波長の短い紫外線B (UV-B, 280-320 nm)は、DNA 損傷を引き起こす等、動植物の細胞に極めて大きな障害を与える [2]。UV-Bに対抗する防御物質として、Figure 1に示す通り、様々な物理化学的性質を有する化合物が生産される。この中で、フェノール基を有するシナピン酸類やアントシアニン類は、強い抗酸化活性をもち、核酸の光損傷を阻害することが知られている [3, 4]。植物の中でゲノムサイズが最小であるため、モデル植物として用いられてきたシロイヌナズナ (*Arabidopsis thaliana*) に対して、筆者らは過去にUV-Bを短期間および長期間照射した際に生産される代謝物を網羅的に捉えることができるメタボローム解析を行った。その結果、フェノール基を有する化合物や特定の化合物修飾を受けたシナピン酸類およびアントシアニン類が本条件下で特異的に高蓄積することを見出した [5]。

植物が生産する代謝物の中で、メタボローム解析により検出可能な化合物の網羅性を視覚化するため、筆者らは、主要作物であるトマト、イネおよびダイズが生産する代謝物群の物理化学的性質 (例. 分子量, 蒸気圧および極性表面積等) を利用し、有機化合物の多様性についてデータベース内の網羅率を評価した [6-8]。その結果、各植物種について、有機化合物のケミカルスペースがそれぞれの植物において、データベース内の約90%をカバーしていることを明らかにした。このような試みは、

筆者らが世界で初めて行ったことであるが、植物を対象にする故の問題に直面した。植物が生産する防御物質の物理化学的性質を記述するための要素は、現在利用可能な化合物データベースで入手することが可能な18種類の情報に限られている。植物が生産する二次代謝物はそれらの情報を得ることが困難であるのに加え、イオン性を示さない中性の化合物が多数を占めるため、網羅性の達成度評価については偏りがあるのが現状である。

一方、近年の量子化学計算および計算機環境の飛躍的な発展により、幅広い分野で量子化学計算が用いられるようになった。現在では生体分子の大規模計算も現実的となり、例えば抗酸化作用の解明等、生物が有するシステムの理解が試みられている [9, 10]。量子化学計算では、量子力学に基づいて電子状態を記述することができ、電荷分布や、安定構造の予測を可能とする。有機化合物の物理化学的性質として、天然物化学による構造決定の必須情報であるUVスペクトル、赤外スペクトル、核磁気共鳴スペクトルを、化学構造から算出することが可能である。化合物の構造情報は量子計算学的アプローチにより一義に決定できるため、筆者らは植物が生産する二次代謝物の化学構造式と量子化学計算による物性値予測を組み合わせることで、化合構造情報の詳細な特徴づけに利用できるのではという着想に至った。しかし、いわゆる *ab initio* 分子軌道計算を用いると、計算コストが莫大であるというデメリットがある。そのため、我々が対象としようとする大規模分子においては、半経験的分子軌道計算を用いるのが現実的であると考えた。

本研究では、アントシアニン類を含む6種のUV-B防御物質について、半経験的分子軌道計算によって求めたUVスペクトルおよび文献より得た実測値を比較した。その結果、筆者らが改良を加えた補正により、多大な計算能力を必要とせずに実測値を十分予測可能であることを明らかにした。

2 計算方法

2.1 計算詳細

全ての計算にはMOPACプログラム [11]を用いた。作成した初期構造を、PM3法(Parametric Method 3) [12]を用いて最適化した。構造最適化の際に"MMOK", "PRECIS"キーワードにより分子力学補正を加え、収束

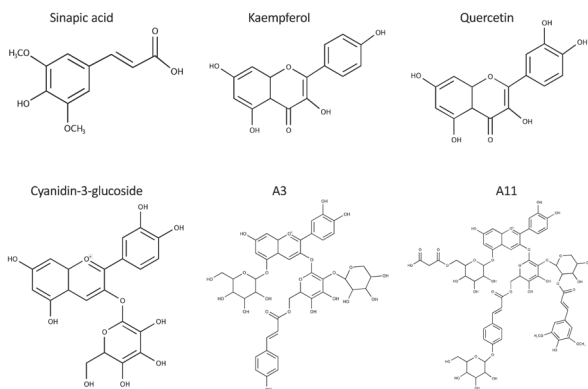


Figure 2. Products calculated in this study.

条件をデフォルトより100倍厳しくした。最適化した構造で振動計算を実施することにより、振動数は全て正であり、安定構造であることを確認した。次に、得られた構造を用いて、CNDO/S法 [13]の一点計算により30個の励起状態を計算し、波長と振動子強度を求めた。

2.2 計算した化合物

本研究では、植物が生産するUV-B防御物質の中で、実験においてUVスペクトルが報告されているSinapic acid, Quercetin, Kaempferol, Cyanidin-3-glucoside, Anthocyanin (A) 3*, A11*の6種類の分子の光吸収スペクトルを計算した。Figure 2に本研究で用いる分子構造を示す。

*略語説明

A3, cyanidin 3-*O*-[2-*O*(xylosyl)-6-*O*(*p*-coumaroyl) glucoside] 5-*O*-glucoside, A11, cyanidin 3-*O*-[2-*O*(2-(sinapoyl) xylosyl)-6-*O*(4 (glucosyl)*p*-coumaroyl) glucoside] 5-*O*-[6-(malonyl) glucoside]

3 結果と考察

PM3法により最適化した構造をFigure 3に示す。Sinapic acid, Kaempferol, Quercetinはフェノール基に対してほぼ平面構造となるのに対し、Cyanidin-3-glucosideはナフチル基とカテコール基が約30°回転した構造になった。またA3およびA11はこれらの置換基がアントシアニン骨格に覆いかぶさる構造となった。

次にこの最適化構造を用いて、CNDO/S法により吸収波長および振動子強度 f を30個求めた。求めた計算値の

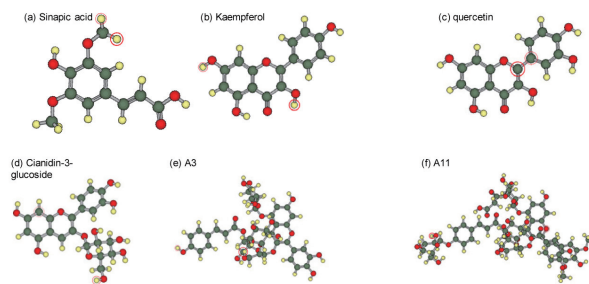


Figure 3. Molecular structures optimized by PM3 method.

うち、振動子強度が大きい5つの励起状態をTable 1に示す。

実験で得られる吸収スペクトルとの比較のために、量子化学計算で得られた f をモル吸光係数 ϵ に変換する。定義より f と ϵ は以下の関係にある。

$$f = \frac{4m_e c^2 \epsilon_0 \ln 10}{N_A e^2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} d\nu \epsilon(\nu) \quad (1)$$

ここで、 m_e は電子の静止質量、 c は光速、 ϵ_0 は真空の誘電率、 N_A はアボガドロ定数、 e は電気素量、 ν は波数である。 ϵ をガウス型関数と仮定して以下のように置く。

$$\epsilon(\nu) = N e^{-\alpha(\nu-\nu')^2} \quad (2)$$

ここで、 ν' は光学遷移のおこる波数であり、 N 、 α は ϵ の形状を特徴付ける定数である。これを式(1)に代入すると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\nu \epsilon(\nu) = N \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{N_A e^2 f}{4m_e c^2 \epsilon_0 \ln 10} \quad (3)$$

となる。 ϵ に含まれる定数の個数を減らすために、半値幅 $\Delta\nu$ を導入する。定義より

$$\epsilon\left(\nu' \pm \frac{\Delta\nu}{2}\right) = \frac{N}{2} \quad (4)$$

であり、これを式(2)に代入して

$$\alpha = \frac{4 \ln 2}{(\Delta\nu)^2} \quad (5)$$

を得る。これを式(3)に代入すると、

$$N = \frac{N_A e^2 f}{2m_e c^2 \epsilon_0 \ln 10 \Delta\nu} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (6)$$

Table 1. Maximum absorption wavelengths and oscillator strengths in the top 5 in order of the oscillator strength which were calculated by CNDO/S method.

Molecule		1	2	3	4	5
Sinapic acid	oscillator	0.896	0.471	0.377	0.361	0.182
	wavelength	285.3	192.3	222.8	201.6	189.7
Kaempferol	oscillator	1.021	0.791	0.759	0.434	0.358
	wavelength	191.3	317.1	198.8	195.0	171.8
Quercetin	oscillator	1.300	1.034	0.786	0.284	0.254
	wavelength	194.5	200.6	316.9	174.3	255.9
Cyanidin-3-glucoside	oscillator	1.053	0.847	0.432	0.383	0.247
	wavelength	191.5	420.0	189.8	211.6	188.7
A3	oscillator	1.077	0.961	0.754	0.617	0.416
	wavelength	285.4	414.1	198.6	210.9	212.2
A11	oscillator	0.935	0.921	0.883	0.589	0.317
	wavelength	285.3	406.7	289.5	211.1	248.8

となる。式 (5), (6) を式 (2) に代入すると,

$$\epsilon(\nu) = \frac{N_A e^2 f}{2m_e c^2 \epsilon_0 \ln 10 \Delta\nu} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu'}{\Delta\nu} \right)^2 \right]$$

となる。これに N_A などの定数に値を代入して以下のようになる。

$$\epsilon(\nu) = f \times \frac{2.175 \times 10^8}{\Delta\nu} \exp \left[-2.772 \left(\frac{\nu - \nu'}{\Delta\nu} \right)^2 \right] \quad (7)$$

以下の計算では、 $\Delta\nu$ は実験で得られた吸収ピークの本数と同じになるように、 $\Delta\nu = 4000 \text{ cm}^{-1}$ を用いた。Table 1 で示すような量子化学計算で得られた f および ν' を式 (7) に代入し、横軸を波長に変換したものを Figure 4 に示す。図より各分子は 2 つ、または 3 つの吸収ピークを持つことが判明した。

Figure 4 より Sinapic acid, Quercetin, Kaempferol, Cyanidin-3-glucoside には 2 つのピーク、A3 と A11 には 3 つのピークがあることがわかる。大まかな傾向としては Sinapic acid, Quercetin, Kaempferol などの小さな分子は 350 nm 以下の短い波長に吸収があり、Cyanidin-3-glucoside, A1, A11 などの大きな分子には最大 400 nm 以上の長い波長にまで吸収ピークがある。Figure 4 の各スペクトルにおける吸収極大波長、および実験値を載せたものを Table 2 に示す。

Table 2 における計算で求めた各分子の最長波長は、Sinapic acid の 283.5 nm が最も短く、励起エネルギーが最も大きいことが明らかとなった。続いて、Kaempferol, Quercetin はそれぞれ 314.8, 315.3 nm を吸収極大に持ち、

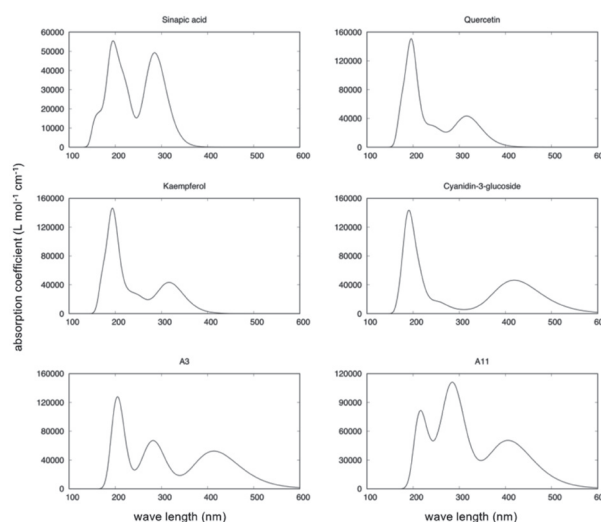


Figure 4. Absorption spectra of each product calculated by equation (1).

Cyanidin-3-glucoside, A3, A11 などのCyanidin類は約 400 nm であると算出された。この大小関係は定性的に実験値と一致した。

Sinapic acid, Cyanidin-3-glucoside, Kaempferol, Quercetin における長波長側の励起状態の帰属を解析したところ、HOMO と LUMO 間の遷移である $\pi-\pi^*$ 遷移であることがわかった。各分子の HOMO, LUMO 軌道を Figure 5 に示す。一般的に半経験的分子軌道法は、一重項の $\pi-\pi^*$ 遷移の再現性が高いことが報告されている [19]。一方、長波長側では A3 の計算値における 2 番目の吸収ピークが 281.2 nm に対して、実測値では 440 nm と吸収ピーク波長が乖離した。

Table 2. Maximum absorption wavelengths (nm) of absorption spectra in Figure 4 and corresponding experimental values.

	Calc.	Exp.	Reference
Sinapic acid	195.3	229	[14]
	285.2	312	
Kaempferol	193.9	266	[15]
	316.5	366	
Cyanidin-3-glucoside	190.9	273	[16]
	419.3	536	
Quercetin	195.9	256	[15]
	316.0	374	
A3	204.9	312	[17]
	281.9	440	
	413.8	524	
A11	216.4	284	[18]
	284.9	296	
	405.6	539	

そこで計算で求めた吸収ピークの値と実測値のずれを補正するため、Table 2で示した計算における吸収波長を横軸、文献値で示された吸収波長を縦軸に表した (Figure 6)。図中の点線はプロットを比例関数でフィッティングしたものであり、傾きは約1.27、相関係数は約0.87であった。相関係数は1に近い値を示し、計算と実測値は強い相関があることが明らかとなった。また、直線の傾きが約1.27であることから、計算で求めた吸収極大波長に1.27をかけることで実験値に近い値を推察できると考えられる。

今回予測に用いたUV-B防御物質の中で、A3およびA11等のアントシアニン類の化学構造は、アントシアニジンをもととして、糖やSinapic acidなどが置換基として修飾され (配糖化およびアシル化)、植物細胞内に蓄積されることが知られている [20]。これまで、シロイヌナズナを中心として、アントシアニン生合成経路に関する遺伝子同定が進められてきた [21]。アントシアニン類はSinapic acid等とは異なり、フェノール基に対して平面構造を取らないことが、本研究で明らかとなった。この立体構造の特異性が、アントシアニン類の修飾様式の多様性と関連する可能性が考えられる。

4 結論

多種多様な植物代謝物の化学構造を同定には、物性を測定あるいは物質を同定・定量するための各種分光法によりスペクトルデータが利用されてきた。その中で、赤

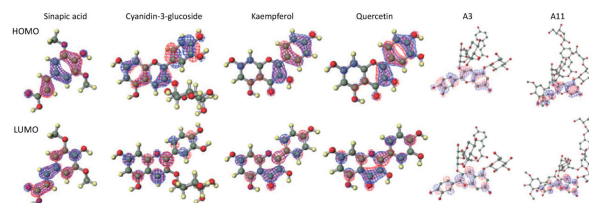


Figure 5. HOMO and LUMO of each product. The difference of colors shows the difference of phase in molecular orbitals.

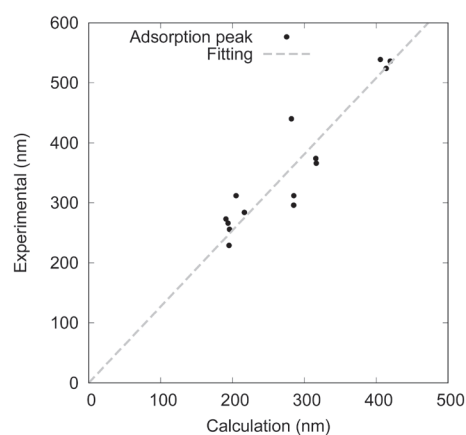


Figure 6. Correlation between calculated maximum absorption wavelengths and experimental values, as shown in Table 2.

外分光法や核磁気共鳴分光法はスペクトルデータの完全一致を化学構造の同定とみなすのに対し、紫外分光法は共役系を有する化学構造と相関関係の妥当性を示すのに用いられる。すでに数千以上の植物二次代謝物が同定されてきたため、天然物化学者は化学構造情報を記述する分光スペクトルデータすべてを用いるのではなく、フォトダイオードアレイ検出器で得たUVスペクトルデータのみを、質量分析計から得られる質量電荷比の開裂パターンによって構成されるマススペクトルやそれぞれの機器の測定条件と併せ、実測値として文献に記載することが多い。よって、本研究では分光スペクトルデータの代表としてUVスペクトルデータに着目し、実験的にUVスペクトルが測定されているUV-B防御物質6種類について、量子化学計算による物性値と文献の実験値とを比較した。アントシアニン生合成経路の出発物質であるCyanidin-3-glucosideおよび安定的に検出されるアントシアニンとして、A3およびA11、アントシアニンの配糖化に関連するSinapic acidおよびフラボノールの一種であるKaempferol およびQuercetinを標的分子とした。半経験

的分子軌道計算であるPM3法を用いてこれらの分子の構造最適化を行い、得られた構造でCNDO/S法により励起状態計算を行った。算出された励起エネルギーを補正することにより、実験値と強い相関があることを明らかにした。

文献に取り上げられているQuercetinをはじめとする多くの重要二次代謝物の実験値はデジタル化されていないことから、量子化学計算による予測は、今後の植物科学の発展に大きく寄与すると考えられる。筆者の研究室が保有するワークステーションを用いた計算例では、高精度な第一原理計算であるTD-DFTによるFigure 2に挙げた研究対象化合物の計算時間は数十分から1時間以上であった。一方、本研究で採用した半経験的分子軌道法なら数秒で計算が完了した。本研究では、このように計算資源を大幅に節約しつつも半経験的分子軌道計算法からの推察する一つの手法を示し、実験値の吸収極大波長を予想することに成功した。

今後は、植物が生産する多様な二次代謝物を対象に量子化学計算で得られた吸収極大波長の大量のデータセットを機械学習で適切に処理し、ニューラルネットワークなどの情報科学的な手法を用いて実験値を精度よく近似する。それにより、実測値を取得することが困難である様々な有用代謝物の物理化学的情報を高解像度で得る技術につなげることが大いに期待できる。

謝辞

本研究は、筑波大学平成28年度国立大学法人運営費交付事業「フードセキュリティ実現のための循環型研究拠点の構築」によって実施した。

参考文献

- [1] F. Mochamad Afendi, T. Okada, M. Yamazaki, A. Hirai-Morita, Y. Nakamura, K. Nakamura, S. Ikeda, H. Takahashi, M. Altaf-Ul-Amin, L. K. Darusman, K. Saito, S. Kanaya, *Plant Cell Physiol.*, **53**, e1 (2012). PMID:22123792, DOI:10.1093/pcp/pcr165
- [2] M. A. K. Jansen, V. Gaba, B. M. Greenberg, *Trends Plant Sci.*, **3**, 131 (1998). DOI:10.1016/S1360-1385(98)01215-1
- [3] A. Kootstra, *Plant Mol. Biol.*, **26**, 771 (1994). PMID:7948931, DOI:10.1007/BF00013762
- [4] R. Nakabayash, K. Yonekura-Sakakibara, K. Urano, M. Suzuki, Y. Yamada, T. Nishizawa, F. Matsuda, M. Kojima, H. Sakakibara, K. Shinozaki, A. J. Michael, T. Tohge, M. Yamazaki, K. Saito, *Plant J.*, **77**, 367 (2013). PMID:24274116, DOI:10.1111/tbj.12388
- [5] M. Kusano, T. Tohge, A. Fukushima, M. Kobayashi, N. Hayashi, H. Otsuki, Y. Kondou, H. Goto, M. Kawashima, F. Matsuda, R. Niida, M. Matsui, K. Saito, A. R. Fernie, *Plant J.*, **67**, 354 (2011). PMID:21466600, DOI:10.1111/j.1365-313X.2011.04599.x
- [6] M. Kusano, H. Redestig, T. Hirai, A. Oikawa, F. Matsuda, A. Fukushima, M. Arita, S. Watanabe, M. Yano, K. Hiwasa-Tanase, H. Ezura, K. Saito, *PLoS One*, **6**, e16989 (2011). DOI:10.1371/journal.pone.0016989
- [7] H. Redestig, M. Kusano, K. Ebana, M. Kobayashi, A. Oikawa, Y. Okazaki, F. Matsuda, M. Arita, N. Fujita, K. Saito, *BMC Syst. Biol.*, **5**, 176 (2011). PMID:22034874, DOI:10.1186/1752-0509-5-176
- [8] M. Kusano, I. Baxter, A. Fukushima, A. Oikawa, Y. Okazaki, R. Nakabayashi, D. J. Bouvrette, F. Achard, A. R. Jakubowski, J. M. Ballam, J. R. Phillips, A. H. Culler, K. Saito, G. G. Harrigan, *Metabolomics*, **11**, 261 (2015). DOI:10.1007/s11306-014-0702-6
- [9] H. Yamasaki, H. Nakamura, Y. Takano, *Chem. Phys. Lett.*, **447**, 324 (2007). DOI:10.1016/j.cplett.2007.08.101
- [10] A. Solovyeva, M. Pavanello, J. Neugebauer, *J. Chem. Phys.*, **136**, 194104 (2012). PMID:22612077, DOI:10.1063/1.4709771
- [11] J. J. P. Stewart, MOPAC, Program 455, Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington, USA.
- [12] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989). DOI:10.1002/jcc.540100208
- [13] K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, **24**, 1083 (1968). DOI:10.1016/0040-4020(68)88057-3
- [14] J. Méndez, M. I. Lojo, *Microchem. J.*, **13**, 232 (1968). DOI:10.1016/0026-265X(68)90011-8
- [15] Z. P. Xiao, H. K. Wu, T. Wu, H. Shi, B. Hang, H. A. Aisa, *Chem. Nat. Compd.*, **42**, 736 (2006). DOI:10.1007/s10600-006-0267-3
- [16] F. Tatsuzawa, N. Saito, T. Yukawa, T. Honda, K. Shinoda, K. Kato, K. Miyoshi, *J. Jpn. Soc. Hortic. Sci.*, **83**, 64 (2014). DOI:10.2503/jjshs1.CH-084
- [17] O. P. Johansen, Ø. M. Andersen, W. Nerdal, D. W. Aksnes, *Phytochemistry*, **30**, 4137 (1991). https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6602295. PMID:1367876, DOI:10.1016/0031-9422(91)83481-Y

- [18] S. J. Bloor, S. Abrahams, *Phytochemistry*, **59**, 343 (2002). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/search/#query=Arabidopsis%20Anthocyanin%20A11>. PMID:11830144, DOI:10.1016/S0031-9422(01)00460-5
- [19] R. S.-J. Mario, T. Walter, *J. Chem. Theory Comput.*, **6**, 1546 (2010). PMID:26615690, DOI:10.1021/ct100030j
- [20] K. Saito, K. Yonekura-Sakakibara, R. Nakabayashi, Y. Higashi, M. Yamazaki, T. Tohge, A. R. Fernie, *Plant Physiol. Biochem.*, **72**, 21 (2013). PMID:23473981, DOI:10.1016/j.plaphy.2013.02.001
- [21] K. Yonekura-Sakakibara, A. Fukushima, R. Nakabayashi, K. Hanada, F. Matsuda, S. Sugawara, E. Inoue, T. Kuromori, T. Ito, K. Shinozaki, B. Wangwattana, M. Yamazaki, K. Saito, *Plant J.*, **69**, 154 (2012). PMID:21899608, DOI:10.1111/j.1365-313X.2011.04779.x

Application of Quantum Chemical Calculation for Prediction of Ultraviolet-vis Spectrum of Plant Self-protective Metabolites Produced by UV-B Irradiation

Kazuaki KUWAHATA^a, Yui SAKUMA^a, Yukio KAWASHIMA^{b*}, Atsushi FUKUSHIMA^c, Umpei NAGASHIMA^d, Miyako KUSANO^{c,e*}, Masanori TACHIKAWA^{a*}

^aGraduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Seto 22-2, Kanazawa-ku, Yokohama 236-0027, Japan

^bRIKEN, Center for Computational Science, 7-1-26 Minatojima-minami-machi, Chuo-ku, Kobe, 650-0047 Japan

^cRIKEN, Center for Sustainable Resource Science, 1-7-22 Suehiro-cho, Tsukumi-ku, Yokohama, Japan

^dFoundation for Computational Science, 7-1-28 Monatojimaminami-cho, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 650-0047, Japan

^eGraduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, Japan

Plants can produce various types of compounds classified as primary and secondary metabolites to survive and adapt against their given environments. These plant secondary metabolites have large chemical diversities in terms of their physicochemical properties. However, in most of the cases, information on the physicochemical properties of these compounds can be obtained by referring to articles. As it takes a tremendous amount of time due to curating published papers manually, the development of novel computational methods for prediction of these properties to shorten time with high accuracy, is needed. One of the key scientific fields, quantum chemical calculation has a potential ability because compound structures can be directly used as parameters to represent compounds' physicochemical characteristics. Thus, we aimed to develop a novel method for improving the accuracy of spectroscopic data of secondary metabolites predicted by quantum chemical calculation when comparing publicly-available data. We chose the six representative metabolites that are accumulated by UV-B irradiation for this study. The UV-vis absorption spectrum of each compound was obtained by CNDO/S semi-empirical molecular orbital calculation at the optimized structure by PM3 one. Subsequently, obtained data for several excited states were corrected by Gaussian fitting and the regression analysis was employed for these data. The absorption maximum of the corrected UV-vis spectrum was corresponded reasonably well with the reported experimental data. Our method enables us not only to shorten the data acquisition time, but also to predict spectroscopic data of every compound from the corresponding chemical structures.