

Tibor Gracza
profesor

Oponentský posudok na habilitačnú prácu Ing. Michala Májeka, Dr. rer. nat. na tému: "Reakcie vyvolané prenosom elektrónu s využitím moderných metód aktivácie"

Predložený posudok habilitačnej práce Ing. Michala Májeka, Dr. rer. nat. na tému: "Reakcie vyvolané prenosom elektrónu s využitím moderných metód aktivácie" vychádza jednak z habilitačnej práce ako aj z osobného kontaktu na vedeckých podujatiach či zo vzájomných odborných diskusií.

Habilitačná práca predstavuje zhrnutie originálnych výsledkov vedeckej práce autora v oblasti štúdia organických reakcií s aktiváciou molekúl pomocou prenosu elektrónu. Zdrojom energie týchto procesov je svetlo, alebo mechanická sila. Základom habilitačného spisu je súbor siedmych pôvodných vedeckých prác, ktoré boli publikované v renomovaných zahraničných časopisoch (*Eur. J. Org. Chem.*, *ChemSusChem*, *Org. Lett.*, *ChemCatChem*, *Synlett*), a ktoré sú tematicky zhrnuté v úvodnej časti habilitačného spisu a v plnom znení prezentované v prílohe. Riešená problematika je veľmi zaujímavá, aktuálna a navyše, na Slovensku predstavuje novú oblasť vedecko-výskumného záujmu.

Ústrednou myšlienkou habilitačnej práce je vývoj nových syntetických metód s využitím aktivácie organických molekúl pomocou prenosu elektrónu. Práca je spísaná prehľadne po obsahovej aj formálnej stránke s minimálnym počtom preklepov a demonštruje tak skúsenosti habilitanta s písaním odborných textov, čo je určite jednou zo základných podmienok udelenia vedecko-pedagogickej hodnosti docent.

V úvodnej časti práce autor podáva prehľad moderných metód na vyvolanie transferu elektrónov a umne uvádza čitateľa do tajov tejto oblasti chémie, ktorá nie je súčasťou bežne prednášanej organickej chémie. Diskusia je rozdelená do dvoch častí podľa typu aktivácie v kľúčovom kroku. V prvej časti popisuje procesy založené na redukčnej aktivácii substrátov. Autorovi sa podarilo vypracovať nové syntetické metódy trifluórometyltiolácie, sulfochlorácie a borylácie aromatických zlúčenín vychádzajúc z aréndiazóniových solí. Tieto metódy poskytujú prístup ku užitočným stavebným blokom v dobrých výťažkoch. Sú založené na jednoduchom generovaní intermediárnych arylových radikálov pomocou foto-redoxnej katalýzy (trifluórometyltiolácia, sulfochlorácia), alebo piezoelektrickej katalýzy (mechanochemická borylácia). Mimoriadne oceňujem autorovu ambíciu pochopiť študované procesy za pomoci mechanistických štúdií s využitím spektroskopických techník, elektrochémie a kvantovo-chemických výpočtov. Mimochodom, to mu umožnilo úspešne sa vysporiadať aj s neočakávanými výsledkami pri reakciách aréndiazóniových solí so sulfinátmi v mechanochemických podmienkach. Za zaujímavý prínos považujem nájdenie foto-redoxných katalyzátorov, ktoré umožnili použitie arylhalogenidov na generovanie príslušných radikálov. Aplikáciou dimetoxifenantro[9,10-d]imidazolu ako katalyzátora úspešne uskutočnil redukčnú dehalogenáciu, cyklizáciu, cross-coupling a boryláciu aryljodidov. V druhej časti, autor popisuje štúdium reakcií s oxidačnou

aktiváciou substrátov. Vypracoval mechanochemickú nitráciu elektrónovo bohatých derivátov benzénu s použitím $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Takto možno získať nitroderiváty metoxybenzénov v miernych reakčných podmienkach. Neočakávaným, ale možno o to zaujímavejším výsledkom je $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -katalyzovaná syntéza pyrazolov cykloadíciou aréndiazóniových solí s arylcyklopropanolmi v miernych podmienkach. Štúdium mechanizmu reakcie pomocou fotochemických a elektrochemických techník (luminiscenčná spektroskopia, cyklická voltametria) ako aj DFT, vychytávanie radikálov a stanovenie kvantových výťažkov podporujú navrhovaný mechanizmus s počiatočným oxidatívnym zhášaním excitovaného stavu foto-redoxného katalyzátora.

Hlavným motívom predloženej práce je systematické štúdium reakcií s prenosom elektrónu. K tejto časti mám nasledovné otázky:

- Môžete porovnať výhody prezentovaných foto-redoxne katalyzovaných reakcií aryljodidov (dehalogenáciu, cyklizáciu, cross-coupling a boryláciu) s existujúcimi metódami využívajúcimi dvojelektrónové procesy.
- Aký je predpoklad využitia týchto reakcií v priemyselných škálach?
- Aké možnosti ponúkajú SET-transformácie v asymetrickej syntéze?
- Je redukcia jódbenzénu s pentakarbonylželezom tiež radikálová reakcia?

Habilitation absolvoval doktorandské štúdium v skupine profesora Axela Jacobiho von Wangelina na Univerzite v Regensburgu, študijné pobyty na UCLA u prof. K. Houka a prof. R. Franckeho na Univerzite v Rostocku. Je autorom 23 pôvodných prác v renomovaných časopisoch, mimoriadne vysoký počet ohlasov (1440, 63,4 priemerne, $h=15$ podľa Scopus). V súčasnosti vedie svoju vlastnú výskumnú skupinu so zameraním na vývoj nových syntetických metód na báze reakcií s prenosom elektrónu. Na katedre organickej chémie PriF UK prednáša predmet „Počítačová organická chémia“ a „Organická chémia II“, školí študentov bakalárskeho, magisterského a doktorandského štúdia.

Na záver hodnotím osobnosť a činnosť habilitanta ako vysokoškolského pedagóga veľmi kladne. Vzhľadom na vyššie uvedené skutočnosti doporučujem hodnotenú habilitačnú prácu Ing. Michala Májeka, Dr. rer. nat. prijať ako podklad pre habilitačné konanie a po úspešnej habilitácii udeliť mu vedecko-pedagogickú hodnosť

docent

V Bratislave, 8. 1. 2026

Prof. Ing. Tibor Gracza, DrSc.