

УДК 544.421:541.144.8:547.567.2

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-4-38-43

АНОМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ГИБЕЛИ ИЗОМЕРОВ 4-(N,N-ДИМЕТИЛАМИНО)ФЕНИЛНИТРОЗООКСИДА

© М.Ю. Овчинников, А.Н. Терегулова, С.Л. Хурсан, Е.М. Чайникова, Р.Л. Сафиуллин

С использованием метода УФ-спектроскопии в широком температурном диапазоне изучена кинетика гибели аддукта присоединения молекулярного кислорода ($^3\Sigma_g^-$) к 4-(N,N-диметиламино)-фенилнитрену, генерируемому вследствие импульсным фотолизом соответствующего азида в гексане. Аддукт представлен *цис*- и *транс*-изомерами 4-(N,N-диметиламино)-фенилнитрозооксида (4-Me₂NC₆H₄NOO). Экспериментально установлено, что при снижении температуры реакционной смеси наблюдается аномальный рост скорости гибели изомеров арилнитрозооксида. Предложен двуцентровой пятистадийный механизм трансформации нитрозооксидов, в рамках которого может быть достигнуто удовлетворительное описание кинетических кривых изменения оптической плотности реакционной смеси. В рамках рассмотренного механизма наряду с *орто*-циклизацией *цис*-изомера ароматического нитрозооксида, сопровождающейся образованием соответствующего нитрилоксида, возможно взаимодействие *транс*- и *цис*-изомеров по нитрозооксидным фрагментам, приводящее к предреакционному комплексу. Особенности строения комплекса допускают его распад либо на нитро- и нитрозо-соединения (канал I), либо на *транс*-изомеры арилнитрозооксида (канал II). При понижении температуры реакционной смеси стабильность комплекса возрастает, что обеспечивает более вероятный его распад по одному из двух указанных выше каналов.

Ключевые слова: импульсный фотолиз, ароматические нитрозооксиды, реакционная способность, *цис-транс* изомерия, DFT расчеты, моделирование кинетики.

Введение. Исследование и глубокое понимание механизмов химических реакций, лежащих в основе большинства промышленных и биохимических процессов, является одной из важных задач органической химии. Высокая реакционная способность и короткие времена жизни (от нескольких пикосекунд до десятков микросекунд) интермедиатов, получаемых в ходе многих этих процессов, привлекает большое внимание экспериментаторов [1]. Среди них в отдельную группу выделяют секстетные валентно-ненасыщенные интермедиаты – ароматические нитрены – азотистые аналоги карбенов, получаемых при фотолизе ароматических азидов (рис. 1).

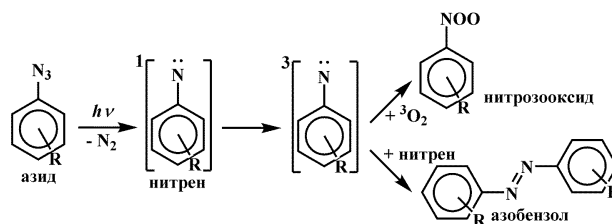


Рис. 1. Образование нитрозооксидов при фотоинициировании азида

Подобно своим углеродным аналогам, они могут находиться в синглетном или триплетном состоянии. В присутствии молекулярного кислорода ($^3\Sigma_g^-$) триплетная форма нитренов генерирует весьма лабильные частицы – арилнитро-

ОВЧИННИКОВ Михаил Юрьевич – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: MYuOvchinnikov@gmail.com

ТЕРЕГУЛОВА Айгуль Накиповна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: kinetic@anrb.ru

ХУРСАН Сергей Леонидович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: KhursanSL@gmail.com

ЧАЙНИКОВА Екатерина Михайловна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: mybox.020@gmail.com

САФИУЛЛИН Рустам Лутфуллович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: SafiullinRL@anrb.ru

зооксиды (ArNOO), трансформации которых в дальнейшем и определяют состав конечных продуктов реакции [2]. Из-за полуторного порядка связи N-O в нитрозооксидном фрагменте ArNOO существуют в виде геометрических (*цис*- и *транс*-) изомеров (рис. 2).

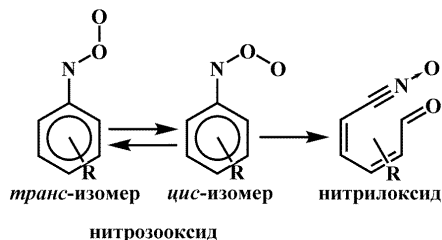


Рис. 2. Превращения нитрозооксидов в нитрилоксид

Расхождение изомерных форм нитрозооксидов осуществляется по реакции первого порядка: *цис*-изомер претерпевает нетривиальную окислительно-восстановительную изомеризацию с раскрытием ароматического кольца и образованием диенового нитрилоксида.

Известно [2], что преобладание одного из каналов расхождения ArNOO определяется условиями проведения реакции. При фотоокислении 4-(N,N-диметиламино)-фенилнитрозида в неполярном растворителе (гексане) было замечено, что понижение температуры проведения процесса приводит к повышению констант расхождения обеих изомерных форм 4-(N,N-диметиламино)-фенилнитрозооксида, что отличает исследуемый ArNOO от ранее изученных ароматических нитрозооксидов (4-R = H, CH_3 , NO_2 , Br, OCH_3). Понимание обнаруженного явления могло бы расширить и уточнить существующие представления о связи строения и свойств ароматических нитрозооксидов. Таким образом, целью настоящей работы было установление механизма гибели изомеров 4-(N,N-диметиламино)-фенилнитрозооксида, и оценка констант скорости отдельных элементарных стадий, удовлетворительно описывающих кинетические закономерности в широком температурном диапазоне при проведении реакции в неполярном растворителе.

Методическая часть. Гексан («Криохром») для ВЭЖХ использовали без предварительной очистки. 4-(N,N-диметиламино)-фенилазид синтезировали согласно [3].

Кинетические исследования проводили на установке импульсного фотолиза известной

конструкции [4]. Фотолитический источник – лампа ИФП 5000-2, максимальная энергия импульса – 400 Дж при $U = 5$ кВ, $C = 32$ мкФ, ~90% световой энергии излучается за 50 мкс. Спектрофотометрическая часть установки состоит из зондирующего источника непрерывного излучения – ксеноновой лампы ДКСШ-150 с системой кварцевых линз и диафрагм для формирования зондирующего луча, монохроматора МДР-4, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-97 и запоминающего осциллографа С9-8. Эта установка дополнена устройством компьютерной обработки импульсного сигнала. Сигнал с ФЭУ после предварительной компенсации постоянной составляющей усиливается и поступает на вход цифрового осциллографа, работающего в ждущем режиме. Осциллограф позволяет запоминать сигнал (2048 точек) с минимальным разрешением по времени 50 нс и дискретностью по напряжению в 256 уровней. Перенос оцифрованного сигнала в компьютер осуществляется через интерфейс КОП (IEEE-488, GIPB). Обработку кинетических кривых проводили методом нелинейного регрессионного анализа. Ошибка в определении констант скорости составляла не более 10%. Реактор – термостатируемая кварцевая кювета с оптической длиной $l = 10$ см и внутренним диаметром ~1 см. Импульсный фотолиз растворов арилизидов в гексане осуществляли фильтрованным светом (светофильтр УФС-2, диапазон пропускания $\lambda = 270 \div 380$ нм). Начальная концентрация азидов составляла 2.5×10^{-5} моль·л⁻¹. Программа обработки сигнала автоматически (с возможностью ручной корректировки) определяет начало, конец светового импульса, нулевую оптическую плотность.

Систему однородных дифференциальных уравнений (ОДУ) решали численно с использованием метода Розенброка [5] 4-го порядка точности. Для метода Розенброка решение выглядит следующим образом:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{13}{6}c_1 + \frac{1}{6}c_2 - 2c_3 + \frac{2}{3}c_4, \quad (1)$$

$$c_1 = h[E - h \cdot J]^{-1}f(y_n), \quad (2)$$

$$c_2 = h[E - h \cdot J]^{-1}f(y_n - c_1), \quad (3)$$

$$c_3 = h[E - h \cdot J]^{-1}f\left(y_n + \frac{1}{8}c_1 + \frac{3}{8}c_2\right), \quad (4)$$

$$c_4 = h[E - h \cdot J]^{-1}f\left(y_n + \frac{3}{8}c_1 + \frac{19}{24}c_2 - \frac{1}{6}c_3\right), \quad (5)$$

где y_{n+1} и y_n – векторы решения на $n+1$ и n шагах интегрирования, соответственно; c_i – i -й инкремент; h – шаг интегрирования (шаг по времени); E – единичная матрица; J – Якобиан;

f – вектор-функция. Текущие концентрации участников реакции были адаптированы под регистрируемую оптическую плотность. Для этого были использованы спектры поглощения 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$, полученные при анализе кинетических кривых на разных длинах волн с помощью нелинейного регрессионного анализа по пятипараметровому биэкспоненциальному уравнению, а также значениями коэффициентов экстинкции изомеров 4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ в максимуме поглощения, которые были определены независимо из глобального анализа кинетики превращения изомеров 4-метоксифенилнитрозооксида в (2Z,4Z)-4-метокси-6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксид методом импульсного фотолиза со спектрофотометрическим слежением:

$$A(470 \text{ нм}) = (\varepsilon_{\text{cis}}(470) \times [\text{Cis}] + \varepsilon_{\text{trans}}(470) \times [\text{Trans}]) \times l, \quad (6)$$

$$A(520 \text{ нм}) = (\varepsilon_{\text{cis}}(520) \times [\text{Cis}] + \varepsilon_{\text{trans}}(520) \times [\text{Trans}]) \times l, \quad (7)$$

где $A(470 \text{ нм})$ и $A(520 \text{ нм})$ – результирующие оптические плотности при соответствующих длинах волн; ε – коэффициенты экстинкции ($\varepsilon_{\text{cis}}(470) = 12150 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{trans}}(470) = 0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{cis}}(520) = 2748 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{trans}}(520) = 16200 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); l – длина оптического пути (10 см).

Для сужения пространства варьируемых переменных учитывали связь констант скорости $\text{cis} \leftrightarrow \text{транс}$ изомеризации через константу равновесия, которую оценивали на основе результатов квантово-химических вычислений. Обратную задачу химической кинетики решали с использованием метода Нелдера-Мида [6], минимизируя функционал невязки (σ), который представлен средним относительным отклонением (MRD) расчетных величин от экспериментальных значений:

$$\sigma_{\text{MRD}}(k_1, k_3, k_4, k_5) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| 1 - \frac{A_{i,\text{теор}}}{A_{i,\text{эксп}}} \right|}{N}, \quad (8)$$

где $A_{i,\text{теор}}$ и $A_{i,\text{эксп}}$ – теоретические и экспериментальные значения оптической плотности; N – число экспериментальных точек.

В настоящей работе все расчеты электронной структуры проводили с использованием программного пакета Gaussian 09, Revision C.01 [7]. Для построения волновой функции применяли ограниченный метод Кона–Шэма. Все расчеты проводили для стандартных условий (298.15 К). Оптимизацию геометрических параметров, решение колебательной задачи проводили с использованием теории функционала

плотности (DFT) в приближении локального функционала M06L [8] в сочетании с валентно-расщепленным базисным набором 3 ζ -качества, дополненный поляризационными функциями d - и p -типа и набором диффузных функций [6-311+G(d,p)] [9–10]. Смоделированные изомеры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии, на что указывает отсутствие мнимых колебательных частот при вычислении матрицы Гессе.

Результаты и их обсуждение. *цис-транс*

Изомеры 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$, генерируемые вследствие присоединения триплетного молекулярного кислорода ($^3\Sigma_g^-$) к триплетному нитрену, как правило, гибнут в соответствии с реакцией *орто*-циклизации [2], сопровождающейся образованием соответствующего нитрилоксида. Кинетические кривые такого процесса описываются в температурном, и, что немаловажно, спектральном диапазонах пятипараметровой биэкспоненциальной зависимостью, достоверно отражающей математические закономерности трехстадийного механизма, детально рассмотренного в работе [11]. Ключевой особенностью традиционных для гибели *пара*-замещенных ароматических нитрозооксидов кинетических кривых является монотонный характер изменения оптической плотности, растущей в области 300–350 нм, и уменьшающейся от ~370 нм. Последнее обусловлено различными областями локализации максимумов поглощения реагентов (*цис/транс* 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$) и продуктов (нитрилоксид) реакции, как правило, существенно отличающихся по энергии электронных переходов. В этой связи особенно непривычен кинетический профиль трансформации 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$, имеющий экстремальный характер в длинноволновой области (470 нм) при положительных температурах (рис. 2). Кроме того, снижение температуры реакционной смеси хотя и сопровождается формированием монотонной кинетической зависимости, также приводит к значительному ускорению всего процесса, что отчетливо прослеживается по времени протекания реакции, уменьшающемуся в ~25 раз!

Обнаруженные закономерности однозначно указывают на более сложную модель трансформации 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$. Принимая во внимание высокое значение дипольного момента 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ (*цис* – 9.1 Д, *транс* – 10.2 Д), коренным образом отличающего его от других

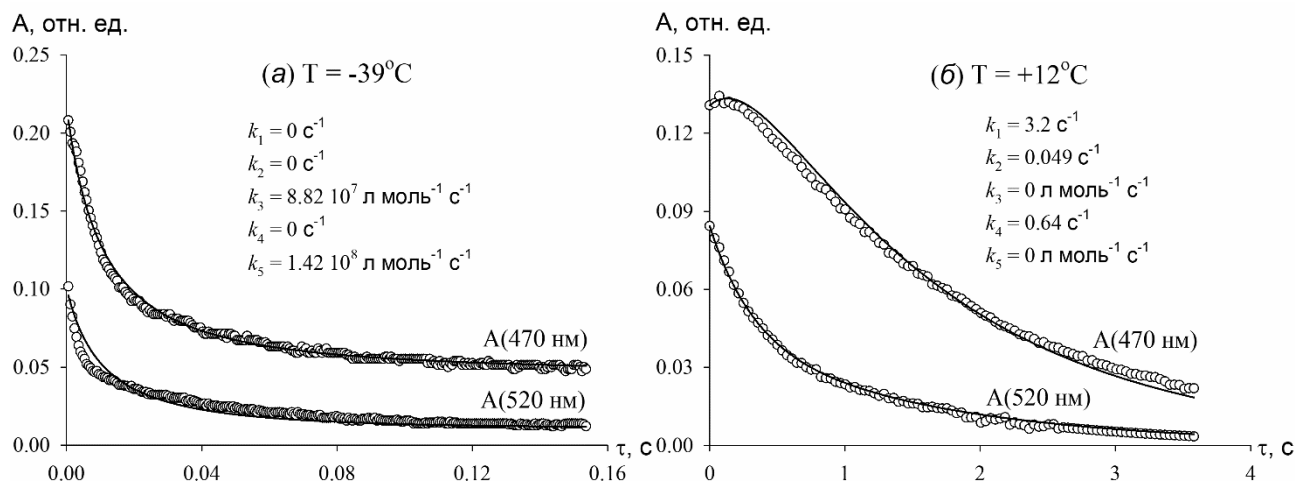
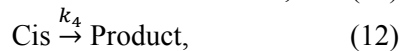


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и смоделированные (сплошные линии) зависимости оптической плотности от времени в превращениях *транс*- и *цис*-изомеров 4-Me₂NC₆H₄NO при различных температурах. Растворитель – гексан

пара-замещенных нитрозооксидов (для большинства представленных в работе [12] ароматических нитрозооксидов дипольный момент составляет ~5–6 Д), мы предположили, что заметную роль в процессе его трансформации может играть димеризация. Дополнив двуцентровой (Trans, Cis) трехстадийный механизм (рис. 1) двумя стадиями мы получили пятистадийный механизм, включающий в себя равновесие между двумя изомерными формами лабильных частиц (9-10), *орто*-циклизацию *цис*-4-Me₂NC₆H₄NOO (12), образование димера и последующий его симметричный распад на *транс*-4-Me₂NC₆H₄NOO (11), либо распад с образованием конечных продуктов (нитро- и нитрозосоединения) (13):



где Trans и Cis – *транс*- и *цис*-изомеры 4-Me₂NC₆H₄NO; Dimer – высокоактивный интермедиат взаимодействия двух изомеров 4-Me₂NC₆H₄NO (в схеме ввиду предположения о высокой скорости взаимодействия изомеров 4-Me₂NC₆H₄NO как кинетическая единица не представлен); Product – продукт химических трансформаций 4-Me₂NC₆H₄NOO. Продукт изучаемых превращений при высоких температурах может быть представлен, главным образом, нитрилоксидом, образующимся по механизму

орто-циклизации (12), тогда как при низких температурах включает в себя нитро- и нитрозо-соединения.

На основе представленного механизма химических превращений составлена система однородных дифференциальных уравнений (ОДУ):

$$w_1 = k_1[\text{Trans}], \quad (14)$$

$$w_2 = k_2[\text{Cis}], \quad (15)$$

$$w_3 = k_3[\text{Trans}][\text{Cis}], \quad (16)$$

$$w_4 = k_4[\text{Cis}], \quad (17)$$

$$w_5 = k_5[\text{Trans}][\text{Cis}], \quad (18)$$

$$d[\text{Trans}]/d\tau = -w_1 + w_2 + w_3 - w_5, \quad (19)$$

$$d[\text{Cis}]/d\tau = w_1 - w_2 - w_3 - w_4 - w_5, \quad (20)$$

$$d[\text{Product}]/d\tau = w_4 + w_5. \quad (21)$$

Как видно из рис. 2, решение обратной кинетической задачи в рамках уравнений (14–20) позволяет удовлетворительно описывать экспериментальные кинетические кривые. Следует отметить, что соотношение вкладов от реакций (9, 10, 12) и (11, 13) не является постоянным для различных температурных условий. Так, для T = +12°C основной вклад в расходование изомеров вносят реакции 9, 10 и 12, тогда как при T = -39°C доминирующими являются стадии 11 и 13. Мы предполагаем, что рост чувствительности к изменению кинетических констант скорости стадий 11 и 13 для низких температур при решении обратной задачи химической кинетики может быть обусловлен повышением стабильности димера, образующегося из двух лабильных частиц и сопровождающегося распадом либо на нитро- и нитрозо-соединения (каналы а, б), либо на *транс*-изомеры фенилнитрозооксида (в), как схематично изображено на рис. 3.

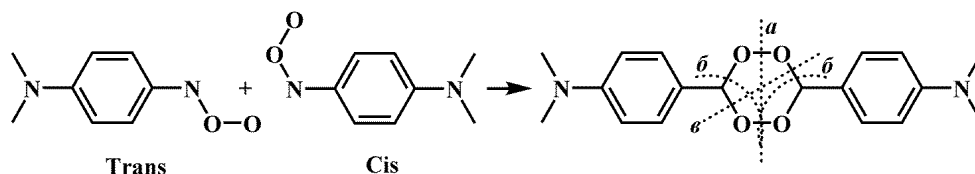


Рис. 4. Предлагаемая модель образования нитробензола (а), нитрозобензола (б) и транс-фенилнитрозооксида (в) из димера 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$

Примечательно, что наблюдаемые закономерности прослеживаются в малополярных/неполярных растворителях. Так, результаты некоторых проведенных экспериментов свидетельствуют в пользу выдвинутого предположения: анализ продуктов импульсного фотолиза 4-(N,N-диметиламино)-фенилазидов в декане при комнатной температуре показывает, что образуется смесь 4-(N,N-диметиламинонитро- и 4-(N,N-диметиламинонитрозобензола в количестве 17% на израсходованный азид, повышение температуры реакционной среды до 60°C приводит к уменьшению процентного содержания смеси до 5%, а понижение температуры до 1°C увеличивает его до 44%.

Рассматриваемая гипотеза могла бы объяснить аномальное увеличение скорости при снижении температуры реакционной смеси, что позволило бы продвинуться в понимании химии нитрозооксидов, в особенности установить связь между строением нитрозооксидов и их способностью к аннигиляции по кинетическому закону второго порядка – посредством димеризации. Для независимой верификации предположения необходимо провести квантово-химическое моделирование процесса димеризации и обосновать с позиции термодинамики самопроизвольность его протекания, что является предметом дальнейших изысканий, результаты которых планируется опубликовать в ближайшем будущем.

Заключение. При анализе кинетических кривых гибели 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ с использованием УФ-спектроскопии обнаружен аномальный рост скорости процесса при уменьшении температуры реакционной смеси. Предложен двухцентровой пятистадийный механизм, в рамках которого удалось добиться удовлетворительного описания наблюдаемых кинетических закономерностей. Ключевой особенностью предлагаемого механизма является допущение о существовании высокоактивного интермедиата – димера 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ – распад которого может сопровождаться образованием нитробен-

зола, либо нитрозобензола соответствующего строения. Показано, что в зависимости от температурного режима реакции гибели 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ могут доминировать различные химические траектории. При более высоких температурах более вероятной будет орто-циклизация *цис*-изомера ароматического нитрозооксида, сопровождающаяся образованием нитрилоксида. В условиях более низких температур ввиду предполагаемой более высокой стабильности димера 4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NOO}$ будет возрастать доля нитро- и нитрозосоединений в общей массе продуктов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Уфимского Института химии УФИЦ РАН по теме «Механизм и кинетические закономерности окислительных трансформаций с участием высокоактивных интермедиатов в химических и биохимических процессах» (№ госрегистрации 122031400255-3). Эксперимент и расчеты проведены на оборудовании центра коллективного пользования (ЦКП) «Химия» Уфимского института химии и ЦКП «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

Литература

1. Nitrenes and Nitrenium Ions / Ed. by D.E. Falvey, A.D. Gudmundsdottir. Wiley, 2013.
2. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. // Химия Нитрозооксидов. М., 2023. 173 с. [Chaynikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. // Khimiya Nitrozoosidov. Moscow, 2023, 173 p.]
3. Hu M., Li J., Q. Y.S. In Situ “Click” Assembly of Small Molecule Matrix Metalloprotease Inhibitors Containing Zinc-Chelating Groups // Org. Lett. 2008. V. 10. № 24. P. 5529–5531.
4. Масленников С.И., Николаев А.И., Комиссаров В.Д. Исследование кинетики диспропорционирования вторичных алкилперекисных радикалов n-парафинов // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. 326 с. [Maslennikov S.I., Nikolaev A.I., Komissarov V.D. Issledovanie kinetiki disproportsiionirovaniya vtorichnykh alkilperekisnykh radikalov n-parafinov // Kinetika i kataliz, 1979, vol. 20, no. 2, 326 p.]

5. Rosenbrock H.H. Some General Implicit Processes for the Numerical Solution of Differential Equations // Comput. J. 1963. V. 5. № 4. P. 329–330.
6. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization // Comput. J. 1965. V. 7. № 4. P. 308–313.
7. Frisch M.J., et al. Gaussian 09, Revision C.01. <http://www.gaussian.com/>
8. Zhao Y., Truhlar D.G. A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 19. P. 194101.
9. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 650–654.
10. Montgomery J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A. A Complete Basis Set Model Chemistry. VI. Use of Density Functional Geometries and Frequencies // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 6. P. 2822–2827.
11. Khursan S.L., Ovchinnikov M.Yu., Yarullin A.R., Teregulova A.N., Safiullin R.L. Global Kinetics and Spectral Modeling of P-Methoxyphenyl Azide Photooxidation // J. Phys. Chem. A. 2022. V. 126. № 44. P. 8188–8195.
12. Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л. Изомерные формы арилнитрозооксидов: электронные спектры и реакционная способность // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 566–571 [Chaynikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. Izomernye formy arilnitrozoooksidov: elektronnyye spektry i reaktivnaya sposobnost' // Kinetika i kataliz, 2006, vol. 47, no. 4, pp. 566–571].



ANOMALOUS TERMINATION KINETICS OF 4-(N,N-DIMETHYLAMINO)PHENYL NITROSO OXIDE ISOMERS

© M.Yu. Ovchinnikov, A.N. Teregulova, S.L. Khursan, E.M. Chaynikova, R.L. Safiullin

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

The termination kinetics of the adduct of molecular oxygen ($^3\Sigma_g^-$) and 4-(N,N-dimethylamino)-phenylnitrene generated by pulse photolysis from the corresponding azide in hexane has been studied using UV spectroscopy in a wide temperature range. The adduct is represented by *cis*- and *trans*-isomers of 4-(N,N-dimethylamino)-phenylnitroso oxide (4-Me₂NC₆H₄NOO). It was experimentally established that an abnormal increase in the termination rate of aryl nitroso oxide is observed with decreasing temperature of the reaction mixture. A two-center five-step mechanism of nitroso oxide transformation is proposed. A satisfactory description of the kinetic curves of the change in the optical density of the reaction mixture can be achieved according to the mechanism: along with *ortho*-cyclization of the *cis*-isomer of aromatic nitroso oxide, accompanied by the formation of the corresponding nitrile oxide, the interaction of *trans*- and *cis*-isomers of the nitroso oxide fragments, leading to a *pre*-reaction complex, is possible. The structural features of the complex allow its decomposition either (channel I) into nitro- and nitroso compounds or (channel II) *trans*-isomers of aryl nitroso oxide. With a decrease in the temperature of the reaction mixture the stability of the complex increases. The latter ensures a more probable decomposition through one of the aforementioned channels.

Keywords: flash photolysis, aromatic nitroso oxides, reactivity, *cis-trans* isomerism, DFT calculations, kinetic modeling.