

Лекція №18-19

Тема: Монокарбонові кислоти та їх похідні.

План

1. Класифікація. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи добування.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості:
 - а) реакції, що обумовлені рухомістю атомів водню;
 - б) реакції заміщення ОН-групи;
 - в) реакції в радикалі.

1. Монокарбоновими кислотами називають такі органічні сполуки, у

складі молекул яких міститься одна карбоксильна група $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$. Кількість карбоксильних груп у молекулі карбонової кислоти визначає основність кислоти. Залежно від природи радикала, сполученого з карбоксильною групою, карбонові кислоти поділяють на насичені і ненасичені. За кількістю вуглецевих атомів у радикалі розрізняють кислоти нижчі (низькомолекулярні) і вищі (високомолекулярні).

Насичені монокарбонові кислоти мають загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ або $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$, де R – відповідний вуглеводневий радикал або атом водню, і утворюють гомологічний ряд.

$\text{H}-\text{COOH}$ – мурашина кислота, метанова кислота

CH_3-COOH – оцтова кислота, етанова кислота

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – пропіонова кислота, метилоцтова кислота

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ – масляна, етилоцтова, бутанова кислота

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ – валеріанова, пропилоцтова, пентанова кислота

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – пальмітинова, гексадеканова кислота

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – стеаринова, октадеканова кислота

Номенклатура. Карбонові кислоти називають за систематичною та історичною номенклатурами. За систематичною номенклатурою назву кислот утворюють з назв відповідних насичених вуглеводнів, даючи до них закінчення *-ова* і слово *кислота*. Головний ланцюг у молекулі кислоти вибирають так, щоб у нього обов'язково входила карбоксильна група. Положення радикалів у вуглеводневому ланцюзі позначають цифрами. Нумерацію ланцюга починають з атома вуглецю карбоксильної групи.

Наприклад, кислота будови $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ має назву 2,4-диметилпентанова.

Для найпоширеніших карбонових кислот широко використовують історичні назви, такі як мурашина, оцтова, масляна, валеріанова кислота тощо. Ці назви пов'язані переважно з тими джерелами, з яких була виділена та чи інша кислота: мурашина – з мурашок, оцтова – з оцту, масляна – з масла.

У деяких випадках для назви кислот нескладної структури застосовують раціональну номенклатуру, в якій за основу назви беруть оцтову кислоту. Наприклад, 2-метилпропанову кислоту (ізомасляну) за цією номенклатурою називають диметилоцтовою.

Групу атомів $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ – в молекулах монокарбонних кислот називають ацилатною групою. Назви ацилатних груп монокарбонних кислот

такі: $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ - форміат, $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ - ацетат, $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ - пропіонат.

Групу атомів $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ – називають ацилон.

Ацильні групи кислот мають такі назви: $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ – ацил; $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ – ацетил.

Ізомерія. Монокарбонним кислотам насиченого ряду властива ізомерія, пов'язана з розгалуженням вуглецевого ланцюга. Перші 3 представники гомологічного ряду цих кислот ізомерів не мають. Кислота з чотирма вуглецевими атомами – масляна – існує у вигляді двох ізомерів – Н-масляної та ізомасляної, валеріанова – у вигляді чотирьох ізомерів. При збільшенні кількості вуглецевих атомів у молекулі карбонної кислоти кількість ізомерів різко збільшується.

Також властива ізомерія положення функції; ізомерія карбонного скелету та геометрична (просторова) ізомерія.

Класифікація 1) Ненасичені:

1) $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOH}$ – акрилова (пропанова)

2) $\text{CH}_3-\text{CH} = \text{CH}-\text{COOH}$ – протонова

3) $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – вінілоцтова

кислоти (1) та (2) – гомологи

(2) та (3) – ізомери

4) $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ - метакрилова (2-метилпропенова)

2) Вищі жирні карбонні кислоти:

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – олеїнова кислота (1 подвійний зв'язок);

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – лінолова кислота (два подвійних зв'язки);

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ – ліноленова кислота (три подвійних зв'язки);

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$ – арахідонова кислота (чотири подвійних зв'язки).

Для таких кислот характерна структурна ізомерія (ізомерія вуглеводневого скелету і ізомерія положення подвійного зв'язку) і геометрична ізомерія (цис-, транс-ізомерія).

3) Ароматичні кислоти (карбоксильна група, з'єднана з фенольним радикалом):

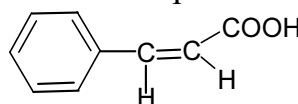
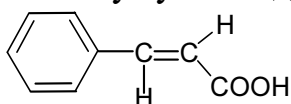
C_6H_5COOH – бензойна кислота

Радикал бензойної кислоти C_6H_5CO називається бензоїлом.

Серед ненасичених ароматичних кислот:

$C_6H_5-CH=CH-COOH$ – корична кислота.

Вона існує у вигляді двох геометричних ізомерів.



транс-корична

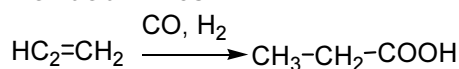
цис-корична

2. Методи добування:

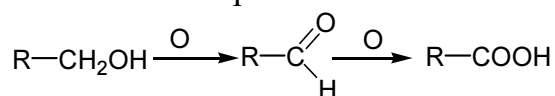
1) гідроліз складних естерів:

2) окислення алкенів (подвійний зв'язок розривається):

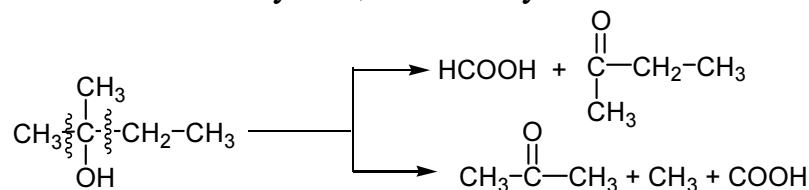
- оксосинтез



3) окислення спиртів:

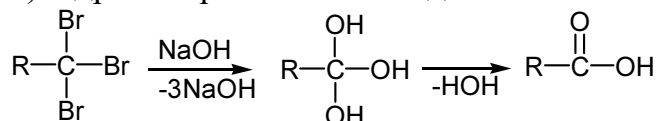


При окисленні первинних спиртів і альдегідів отримують кислоти з тією ж кількістю атомів вуглецю в молекулі:



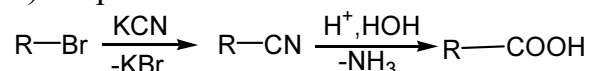
При окисленні третинних спиртів та кетонів отримують суміш карбонових кислот (2 напрямки);

4) гідроліз тригалогенпохідних:

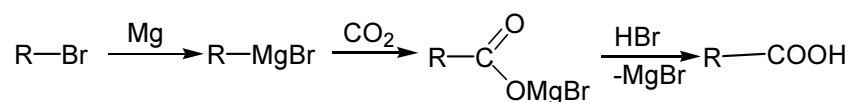


5) з моногалогенпохідних:

а) нітрильний синтез:



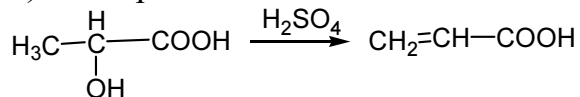
б) взаємодія з магнійорганічними сполуками:



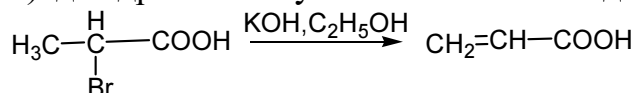
б) окислення насичених вуглеводнів:

Насичені карбонові кислоти:

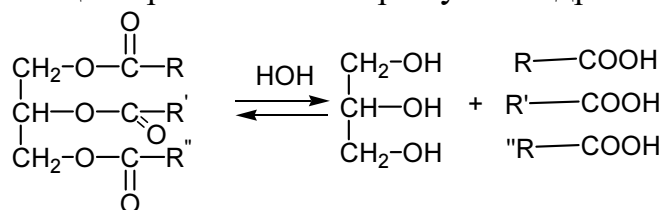
1) дегідратація оксикислот:



2) дегідрогалогенування галогенпохідних кислот:

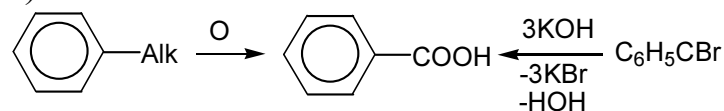


Вищі жирні кислоти отримують гідролізом жирів:



Бензойна кислота:

1) окислення алкілбензолів:



2) гідроліз тригалогенпохідних:

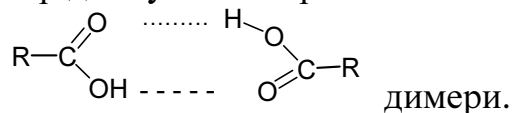
3. Фізичні властивості.

Перші 4 члени гомологічного ряду кислот – безбарвні рухомі рідини, які розміщуються з водою в будь-яких співвідношеннях і розчиняються в деяких малополярних органічних розчинниках. Кислоти з кількістю вуглецевих атомів від C₅-C₁₀ – маслянисті рідини. Починаючи з C₁₀ і вище – тверді малолітні парафіноподібні речовини. Зі збільшенням молекулярної маси розчинність у воді падає, збільшується розчинність у органічних розчинниках. Перші три представники мають різкий запах; середні члени – неприємний запах; вищі – запаху не мають. Температура кипіння збільшується зі збільшенням молекулярної маси.

Кислоти нормальної будови киплять при більш високій t⁰, ніж ізобудови фізичні властивості карбонових кислот значною мірою визначаються ступінню їх дисоціації в наслідок утворення водневих зв'язків.

Водневі зв'язки карбонових кислот значно сильніші, це пов'язано поляризацією карбоксильної групи. Зв'язки ОН-групи більш поляризовані та більш виражені кислоти мають вищі t⁰ кип і t⁰ пл, ніж у спиртів.

У твердому та рідкому стані карбовані кислоти не асоційовані:



Перші представники HCOOH, CH₃COOH існують у вигляді ланцюгів (мають невеличку масу). Ідентифікацію карбонових кислот проводять за фізико-хімічними властивостями.

ІЧ-спектри: для ОН-групи валентні коливання становлять 3200-3500 см⁻¹, для карбоксильної СО-групи: 1700-1400 см⁻¹. Якщо кислоти асоційовані: смуга ОН-групи зміщується в область нижчих частот: 3000-2500 см⁻¹.

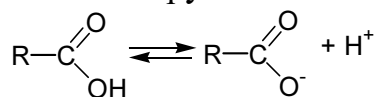
МІР-спектри: протон карбоксильної групи поглинає в інтервалі 9,0-14,6 млн⁻¹.

4. Хімічні властивості:

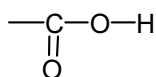
- 1) реакції, які обумовлені рухомістю атому гідрогену;
- 2) реакції, які перебігають за рахунок ОН-групи;
- 3) реакції в карбоновому скелеті.

1. Кислотні властивості кислот:

Поява кислотних властивостей зумовлена електронними ефектами карбоксильної групи:

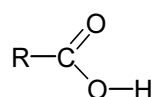


Карбоксильна група $\begin{array}{c} \text{---C---O---H} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ >C=O являє собою поєднання карбонілу з гідроксидом -О-Н. Групи >C=O і -ОН в карбоксилі взаємно впливають одна на одну. Цей вплив виявляється в мезомерному ефекті р, π-спряження, в результаті якого р – електрони атома кисню гідроксиду заміщені до атома кисню карбонілу (+М-ефект):



Таке заміщення електронів у карбоксильній групі приводять до підвищення полярності зв'язку О-Н і відповідно до його поставлення, а також до зменшення часткового заряду δ⁺ на карбонільному атомі вуглецю. В результаті атом водню в групі ОН карбоксилу стає значно активнішим, ніж в ОН-групі спиртів, і може відщеплюватися у вигляді протона Н⁺. Тому карбонові кислоти, на відміну від спиртів, дисоціюють у водних розчинах.

Наявність у карбоксильній групі електронегативного карбонільного атома кисню зумовлює зміщення до нього електронної густини сусідніх σ-зв'язків:



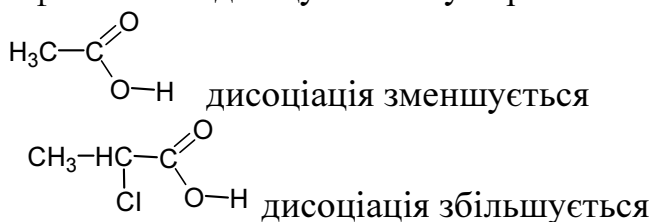
Отже, карбоксильна група в молекулах карбонових кислот виявляє негативний індукційний ефект (-І).

Кислотність залежить від радикалу (його природи та будови), наявність замісників у його вуглецевому ланцюгу.

Групи R з позитивним електронним ефектом зменшують величину часткового заряду δ⁺ на карбонільному С-атомі і тим самим послаблюють його електроноакцепторну дію на групу – ОН. Це приводить до послаблення

сили карбонової кислоти. Тому в гомологічному ряді монокарбонових кислот мурашина кислота, в молекулі якої біля карбонільної групи немає вуглеводневого радикала з позитивним електронним ефектом, є найсильнішою кислотою. Оцтова кислота порівняно з мурашиною в 10 разів слабкіша, оскільки в її молекулі є метильний радикал, який виявляє +I-ефект. Атоми і групи атомів з негативним електронним ефектом збільшують величину заряду δ^+ на карбонільному С-атомі і тим самим посилюють електроноакцепторну дію карбонілу на групу ОН. Це зумовлює значне підвищення сили карбонової кислоти. Тому хлороцтова кислота приблизно в 20 разів сильніша, ніж оцтова.

Отже, групи R з позитивним електронним ефектом зменшують, а з негативним електронним ефектом – підвищують силу карбонових кислот.

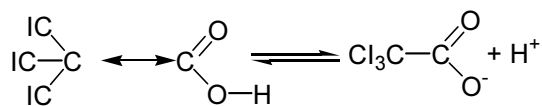


В міру віддалення замісника з -I-ефектом від карбоксильної групи його вплив на цю групу послаблюється (затухає).

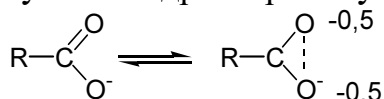
Кислота	Кд, 10^{-5}
НСООН	21,4
СН ₃ -СООН	1,76
С ₆ Н ₅ -СООН	6,6
СІСН ₂ -СООН	150
СІ ₂ СН-СООН	3320
СІ ₃ С-СООН	20000, $2 \cdot 10^{-1}$

Бензойна кислота є трохи сильніша за оцтову. Сила карбонової кислоти збільшується, якщо атоми водню у α -вуглецевого атому замінити електроноакцепторними атомами або групами, наприклад хлорпохідні оцтової кислоти.

Три хлороцтова кислота по силі приблизна до сильних мінеральних кислот.



збільшується відрив протону.

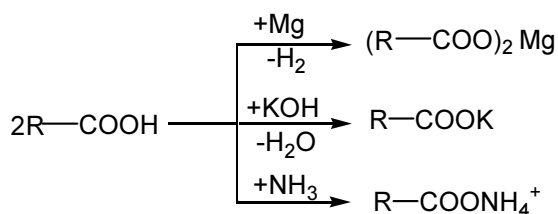


Таке

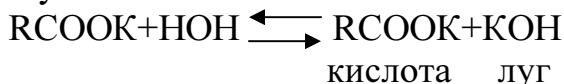
розташування більш вигідне.

Енергетичний перерозподіл.

Утворення солей. Карбонові кислоти при взаємодії з активними металами, основами, амоніаком утворюють солі:

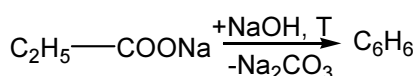
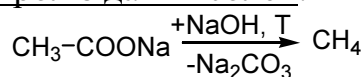


У більшості випадків солі, що утворюються, нестійкі, під дією води гідролізуються.



Реакція можлива, кислота слабка.

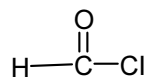
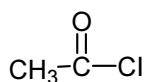
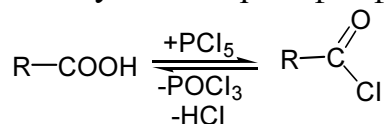
Піроліз даних солей:



2. Реакції за рахунок ОН-групи.

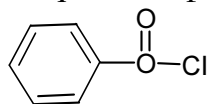
ОН-група в карбоксильному залишку може бути заміщена різними атомами або групами, внаслідок чого утворюються речовини, які називаються функційними похідними карбонових кислот. До важливих похідних відносять: солі, ангідриди, галогенангідриди, складні ефіри, аміди, нітрили.

Утворення галогенангідридів та їх властивості. Галогенангідриди утворюються внаслідок заміщення ОН-групи на атом Hal. Як реагенти використовують хлорид фосфору (V) або тіонілхлорид.



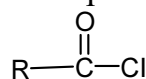
форміл хлорид
хлористий форміл

ацетил хлорид
хлористий ацетил



бензоїл хлорид
хлористий бензоїл

Галогенангідриди дуже реакційноздібні сполуки. Це обумовлено високою поляризацією зв'язків:



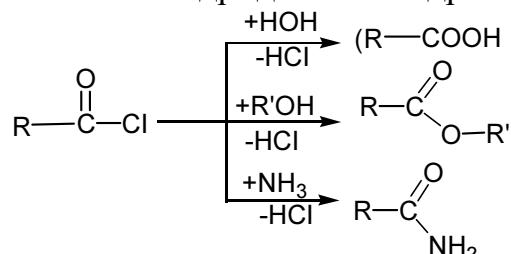
позитивний заряд на карбоні значно збільшується.

У молекулах хлорангідридів біля вуглецевого атома, сполученого з атомом галогену, знаходиться карбонільний атом кисню, який відтягує

електронну густину сусідніх зв'язків на себе. В результаті на цьому вуглецевому атомі заряд δ^+ більший, ніж на атомі сполученому з атомом хлору в молекулах хлоралканів $R-CH_2-Cl$. Відповідно полярність зв'язку хлорангідридів значно вища, ніж у хлоралканів. Тому Cl у хлорангідридах набагато реакційноздатніший і легко заміщується різними нуклеофільними реагентами. Високу активність виявляють і інші атоми галогенів.

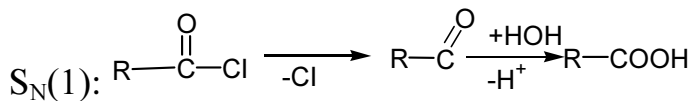
Галогенангідриди застосовують для синтезу інших похідних кислот.

Галогенангідриди легко гідролізуються:

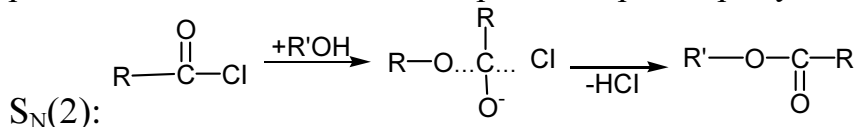


Заміщення Hal відбувається за нуклеофільним механізмом (S_N -реакції).

Ці реакції можуть відбуватися за декількома механізмами: $S_N(1)$ та $S_N(2)$.



реакція залежить від концентрації хлорангідриду.

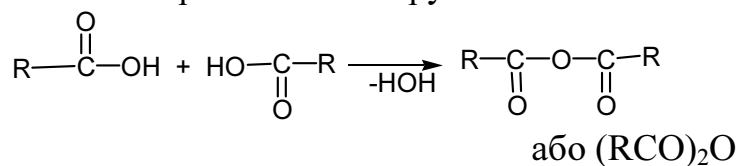


перехідний стан стабілізується.

Ця реакція залежить від концентрації хлориду та нуклеофілу.

Таким чином реакції S_N відбуваються за двома механізмами:

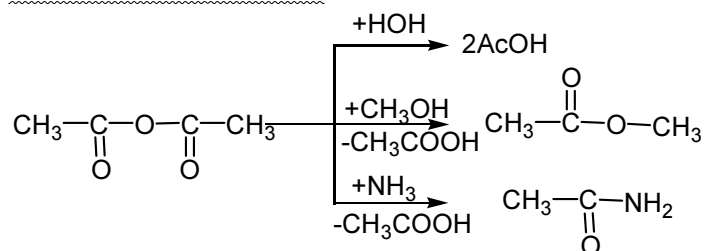
Ангідриди кислот та їх властивості. Ангідриди кислот утворюються внаслідок відщеплення молекули води 2-х молекул кислоти за рахунок гідроксилів їх карбоксильних груп:



Частіше отримують ангідриди при взаємодії хлорангідридів кислот з солями кислот:

Ангідриди – реакційноздатні сполуки, але дещо поступляються галогенангідридам.

Хімічні властивості:



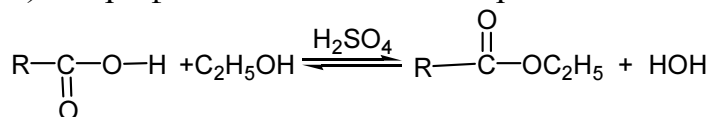
Отримання складних естерів (етерифікація).

Складні ефіри карбонових кислот $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$ можна розглядати як продукти заміщення гідроксилу карбоксильної групи кислот на алкоксильну групу –OR' або як продукти ацилування спиртів.

Методи отримання:

1) взаємодія спиртів з хлорангідрідами або ангідридами кислот;

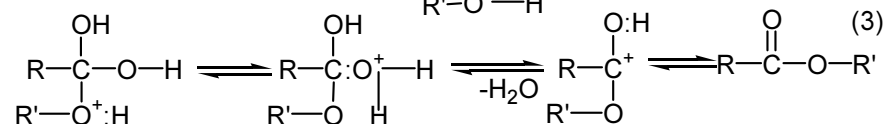
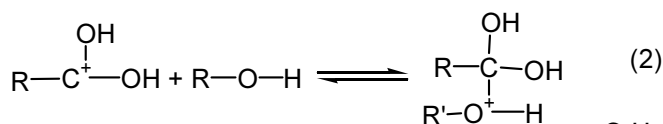
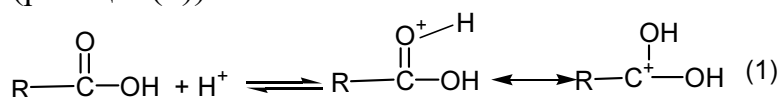
2) етерифікація – взаємодія карбонових кислот зі спиртами:



Механізм етерифікації за Фішером:

У реакції етерифікації відбувається нуклеофільне заміщення ОН-групи карбоксилу кислоти на алкоксильну групу R'O-спирту. Але у зв'язку з тим, що спирт є слабким нуклеофілом, а карбонова кислота – не сильним електрофілом, то реакція взаємодії карбонової кислоти і спирту відбувається досить повільно. Прискорюють етерифікацію кислотні каталізатори (наприклад, конц. H₂SO₄).

На повільній стадії (1) до карбонільного атома кисню приєднується протон (каталізатор) і утворюється карбонієвий катіон (I), у якому значно збільшується позитивний заряд на карбонільному атомі вуглецю. На другій стадії (2) катіон (I) приєднує молекулу спирту і утворює зв'язок між карбонільним атомом вуглецю і гідроксилом спирту за рахунок вільної пари електронів його атома кисню. В результаті утворюється оксонієва сполука (II), яка потім перегрупується в гідроксонієву сполуку (III), здатну відщеплювати воду і перетворюватися на карбкатион (IV). На останній стадії карбкатион (IV) відщеплює протон, який починав каталітичний процес на першій стадії, і перетворюється на кінцевий продукт етерифікації – складний ефір (V) (реакція (3)).



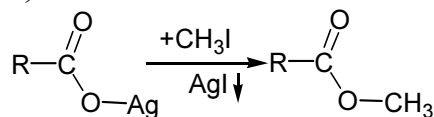
Назви естерів:

1) історична (за спиртовим залишком і залишком кислоти: етиловий естер оцтової кислоти, етилацетат);

2) ІЮПАК: до назви відповідного вуглеводня додають суфікс –*оат*: етилетаноат.

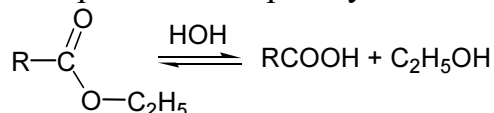
Існують інші методи добування складних ефірів:

а) взаємодія солей з галогеналкілами:



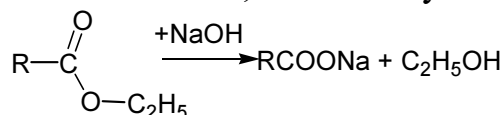
б) взаємодія спиртів (або алкоголятів) с ангідридами і галогенангідридами кислот.

Естери легко гідролізуються:



Щоб зсунути рівновагу використовують кислоти або луги (кислотний або лужний гідроліз).

Лужний гідроліз протікає швидше, ніж кислотний, оскільки нуклеофільний аніон OH^- , який атакує карбонільний атом кисню, активніший і менший за об'ємом, ніж молекули води у ході кислотного гідролізу.



реакція йде майже до кінця.

Лужний гідроліз називають омиленням складних ефірів.

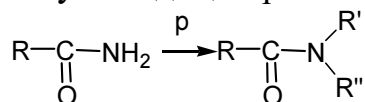
Утворення амідів та нітрилів:



Аміди карбонових кислот

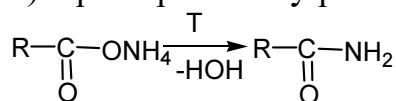
– це похідні карбонових

кислот, у молекулах яких гідроксильна група карбоксилу замінена на групу – NH_2 , яка у складі цих речовин називається амідною.



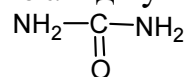
Методи добування:

- 1) взаємодія галогенангідридів і ангідридів кислот з аміаком;
- 2) взаємодія складних ефірів з аміаком;
- 3) при термічному розкладі амонійних солей:



Основні властивості майже не виражені; найбільше проявляються кислотні властивості. Це пояснюється участю неподіленої пари азоту в спряженні з карбоксильною групою.

Найбільш відомими є амід вугільної кислоти:



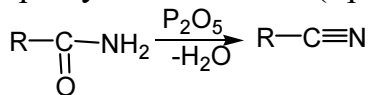
Сечовина (діамід)

використовується в якості добрива.

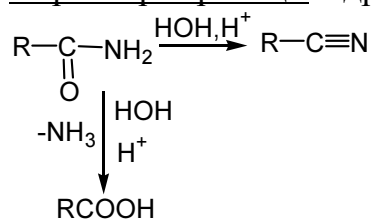
Нітрили карбонових кислот $\text{R}-\text{C} \equiv \text{N}$ містять CN -групу.

Отримують з амідів (при нагріванні з P_2O_5 амідів втрачають молекулу

води):



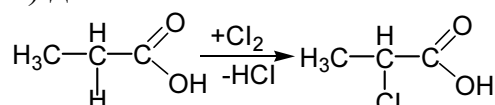
Характерні реакції гідролізу:



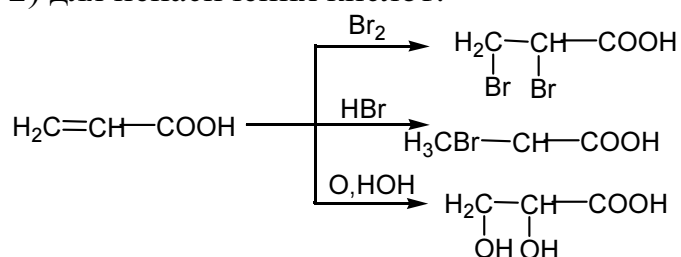
Нітрили використовують в органічному синтезі.

3. Реакції в вуглеводневому радикалі (радикали – аліфатичного або ароматичного характеру):

1) для насичених кислот:

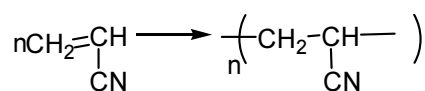
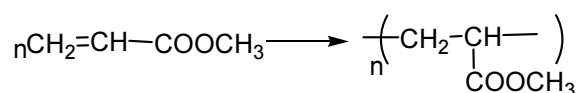
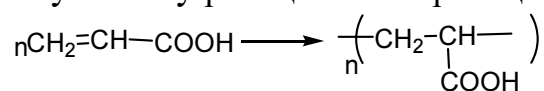


2) для ненасичених кислот:



α, β – диоксипропіонова кислота.

Велике значення мають акрилова метаакрилова кислоти; вони досить легко вступають у реакції полімеризації:



поліметаакрілати.

Нітрилакрилові кислоти мають величезне значення в сільському господарстві; поліаміноакрилати утворюють органічне скло, яке в 10 разів більш кріпке силікатного.

Поліакрилонітрили утворюють різноманітні синтетичні волокна.

Ароматичними карбоновими кислотами називають похідні ароматичних вуглеводнів, що містять функціональну карбоксильну групу, яка безпосередньо сполучена з вуглецевим атомом бензольного ядра.

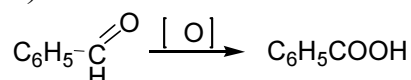
Найпростішим представником одноосновних ароматичних кислот є бензойна кислота C_6H_5-COOH . Ароматичні кислоти утворюють гомологічний ряд.

Якщо карбоксильна група сполучена з атомом вуглецю бічного ланцюга, то такі кислоти належать до жирно-ароматичного ряду (наприклад, фенілоцтова кислота $C_6H_5-CH_2-COOH$).

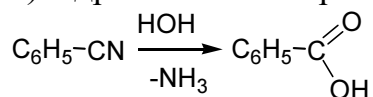
Одноосновні ароматичні кислоти – кристалічні речовини, важкорозчинні в холодній воді, краще – в гарячій, добре розчиняються в полярних розчинниках. Температури кипіння і плавлення цих кислот вищі, ніж кислот аліфатичного ряду з тією самою кількістю вуглецевих атомів.

Методи добування:

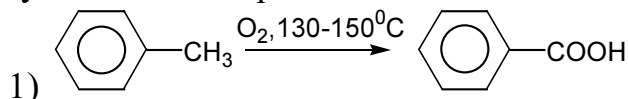
1) окислення бензойного альдегіду:



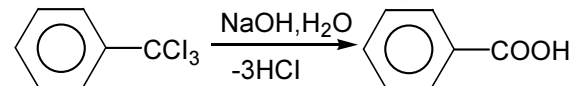
2) гідроліз бензонітрилу:



У промисловості бензойну кислоту добувають термічним окисленням толуолу киснем повітря під тиском:

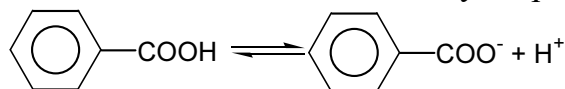


2) гідроліз бензолтрихлориду:



Хімічні властивості ароматичних кислот визначаються наявністю в них карбоксильної групи і ароматичного ядра.

1) Реакції з участю карбоксильної групи (наявність карбоксильної групи надає цим речовинам кислотних властивостей). У водних розчинах ароматичні кислоти дисоціюють з утворенням протонів:



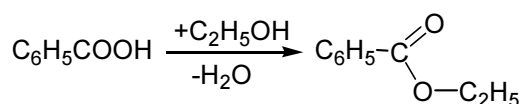
Це пояснюється впливом бензольного ядра на карбоксильну групу, яке відтягує електронну густину від карбоксилу і тим самим підкислює її кислотні властивості:



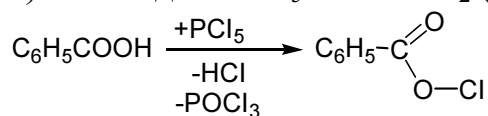
Сила ароматичних кислот залежить від природи і положення замісника в бензольному ядрі. Електронодонорні замісники, наприклад, метильна група CH_3 , зменшують силу цих кислот, а електроноакцепторні замісники, такі як NO_2 -група, збільшують силу ароматичних кислот.

а) реакції з лугами (утворюються солі): $C_6H_5-COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5-COONa + H_2O$ – бензоатнатрію;

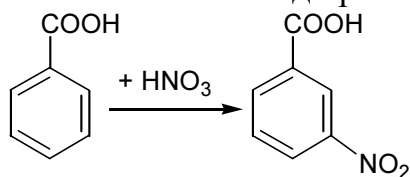
б) взаємодія зі спиртами (утворюють складні ефіри):



в) взаємодія з PCl_5 або SOCl_2 (хлорангідриди):



2) Реакції з участю ароматичного ядра. Ароматичним кислотам, як і бензолу властиві реакції електрофільного заміщення в бензольному ядрі: галогенування, нітрування, сульфування. Карбоксильна група – електрофільна і є замісником II роду (мета-орієнтантом). Вона за рахунок –I-і–M-ефектів зменшує електронну густину бензольного ядра і тим самим знижує його активність до реакції S_E .



мета-нітробензойна кислота

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991