

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 091**

21 Número de solicitud: 201130329

51 Int. Cl.:

**C01F 17/00** (2006.01)

**C01F 1/00** (2006.01)

**H01L 51/50** (2006.01)

**H05B 33/14** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **10.03.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**08.10.2012**

71 Solicitante/s:

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**  
**Ctt-Otri-Casa del Estudiante, C/. Real de Burgos,**  
**s/nº**  
**47001 VALLADOLID, ES**

72 Inventor/es:

**MARTÍN GIL, JESÚS;**  
**MARTÍN RAMOS, PABLO;**  
**CHAMORRO POSADA, PEDRO;**  
**NAVAS GRACIA, LUIS MANUEL;**  
**MATOS BEJA, ANA MARÍA;**  
**RAMOS MARQUÉS DA SILVA, MANUELA;**  
**ÁLVAREZ CASTILLO, ANGEL LUIS y**  
**COYA PÁRRAGA, MARÍA DEL CARMEN**

74 Agente/Representante:

**Ungría López, Javier**

54 Título: **COMPLEJOS TERNARIOS OCTACOORDINADOS DE ERBIO (III) O ITERBIO (III)**  
**ÓPTICAMENTE ACTIVOS Y MÉTODO DE OBTENCIÓN.**

57 Resumen:

Complejos ternarios octacoordinados de erbio(III) o iterbio(III) ópticamente activos y método de obtención. La presente invención se refiere a un complejo ternario de lantánidos ópticamente activo, donde el ión lantánido se encuentra coordinado a tres ligandos betadiconato y a un ligando base de Lewis de acuerdo con la siguiente fórmula general:

$[Ln(\beta\text{-diconato})_3(N,N\text{-donor})]$ ,

donde Ln es Er (erbio) o Yb (iterbio);

$(\beta\text{-diconato})_3$  representa tres ligandos betadiconato; y (N,N-donor) representa un ligando base de Lewis. También es objeto de la presente invención el método de síntesis de los complejos descritos, así como las múltiples aplicaciones de los mismos en dispositivos ingenieriles de Optoelectrónica y Telecomunicaciones, principalmente como material dopante en NIR-OLEDs, EDFA/YEDFAs, tintas de seguridad, películas transparentes dopadas para invernaderos, pantallas de cristal líquido y reactivos de desplazamiento NMR o células solares, entre otros dispositivos.

ES 2 388 091 A1

**DESCRIPCIÓN**

Complejos ternarios octacoordinados de erbio(III) o iterbio(III) ópticamente activos y método de obtención

Campo de la técnica

5 La presente invención pertenece al campo de la síntesis de nuevos complejos ternarios de lantánidos(III) que comprenden diferentes ligandos y, concretamente, a complejos octacoordinados de erbio(III) e iterbio(III) ópticamente activos, en los que el ión lantánido se encuentra coordinado con tres ligandos betadicetonato y un ligando base de Lewis; y a su utilización como dopantes de películas, tintas, dispositivos OLED y NIR-OLED, EDFA/YEDFAs y células solares.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

10 De forma generalizada, se considera que los complejos ternarios de lantánidos(III) con diferentes ligandos son útiles como emisores. También son conocidos los problemas por apagamiento que pueden presentar, debido a hidratación y otras causas, y que conducen a minimizar (o invalidar) su aplicación en dispositivos ingenieriles. Resultados favorables se obtienen cuando se utilizan ligandos betadicetonato fluorados y bases de Lewis. Tales complejos ternarios son muy conocidos en el caso de europio(III) pero no así en los de erbio(III) e iterbio(III),  
15 emisores en el infrarrojo (K. Binnemans. *Rare earth beta-diketonates*. Cap. 25. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol 35, ed K.A. Gschneider, J-C.G. Bünzli y V.K. Pecharsky. 2005 Elsevier B.V.). La causa hay que buscarla en que la caracterización de la emisión en el infrarrojo precisa de equipamiento instrumental no siempre disponible.

20 De hecho, la serie de complejos tris(dicetona)mono(base de Lewis)lantánido(III),  $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_3(\text{N,N-donor})]$ , objeto de reivindicación, es enteramente nueva y solo los siguientes antecedentes han aparecido tras exhaustivas búsquedas bibliográficas:

25 - un análogo del complejo tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodiona) mono(5-nitro-1,1-fenantrolina)erbio(III),  $[\text{Er}(\text{Hfod})_3(5\text{NO}_2\text{phen})]$ , que incluye bipyridina en vez de  $5\text{NO}_2\text{phen}$  como ligando donador, publicado por Iftikhar, K; M. Sayeed M; Ahmad, N. en *Inorg. Chem.*, 1982, 21:80, y que no exhibe propiedades luminiscentes;

- los análogos de erbio e iterbio del complejo tris(dibenzoilmetano)mono(2,2'-bipyridina)erbio(III),  $[\text{Er}(\text{Hdbm})_3(\text{bipy})]$ , que incluyen el ligando batofenantrolina en vez de piridina, informados por Kawamura Y; Wada, Y; Yanagida, S. en *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001, 40:350-356; y

30 - el complejo  $\text{Er}(\text{Hfac})_3\text{bipy}$ , publicado por Van Staveren, D.R.; van Albada, G.A.; Haasnoot, JG; Kooijman, H. et al. en *Inorg. Chim. Acta*, 2001, 315:163.

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN****Descripción general**

35 El principal objetivo de esta invención es describir una serie de complejos octacoordinados de erbio e iterbio y aportar algunas de sus estructuras, sus propiedades luminiscentes y sus aplicaciones ingenieriles en Optoelectrónica, así como divulgar un método general (junto con algunas variantes) de preparación de dichos complejos. Esta invención concierne a nuevos complejos ternarios de lantánidos(III) que comprenden diferentes ligandos, concretamente de complejos de erbio(III) o iterbio(III) ópticamente activos, en los que el ión lantánido se encuentra coordinado con tres ligandos betadicetonato y un ligando base de Lewis. Estos complejos poseen propiedades fotoluminiscentes y de óptica no lineal. La presente invención se refiere asimismo al uso versátil de los  
40 complejos descritos como material dopante en muy diversos dispositivos, como OLED y NIR-OLEDs, EDFAs/YEDFAs, células solares y cualquier otro dispositivo que cambie su estado óptico bajo irradiación o aplicación de voltaje.

Concretamente, la invención corresponde a complejos ternarios octacoordinados de erbio(III) o iterbio(III) ópticamente activos que poseen la fórmula general:

45  $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_x(\text{N,N-donor})]$

donde Ln es Er (erbio) o Yb (iterbio);  $(\beta\text{-dicetona})_3$  representa tres ligandos betadicetonato; y (N,N-donor) representa un ligando base de Lewis.

Constituye otro objeto principal de la presente invención el método de preparación de los complejos de erbio(III) o iterbio(III) antes descritos. Dicho proceso se caracteriza porque comprende la mezcla, en solución y

agitación, de cantidades moleculares de compuestos que aseguren la presencia de erbio o iterbio, dicetona y ligando base de Lewis en proporciones 1:3:1.

### Descripción detallada

5 En cuanto a la familia de compuestos reivindicada, el ligando  $\beta$ -dicetonato (que, en número de 3 se coordina al ión central) puede ser fluorado o no; y el ligando N,N-donor o base de Lewis es preferiblemente, y de manera indistinta, 5-nitro-1,10-fenantrolina, batofenan-trolina o 2,2-bipiridina.

Los complejos de erbio(III) o iterbio(III) más representativos de los aquí divulgados, aunque no los únicos posibles dentro de las combinaciones expuestas, son los tris(dicetona)mono(base de Lewis)lantánido(III):

tris(dibenzoilmetano)mono(2,2'-bipiridina)erbio(III),

10 tris(acetilacetona)mono(batofenantrolina)erbio(III), tris[3-tri fluorometilhidroximetileno)-d-canfor]mono(2,2'-bipiridina)erbio(III),

tris[3-heptafluoropropilhidroximetileno)-d-camphor]mono (batofenantrolina)erbio(III),

tris[3-heptafluoropropilhidroximetileno)-d-canfor]mono (2,2'-bipiridina)erbio(III),

tris(1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona)mono(2,2'-bipiridina)erbio(III),

15 tris(1,1,1-trifluoro-5,5-dimetil-2,4-hexanodiona)mono(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III), tris(1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,4-heptanodiona)mono (5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III),

tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodiona)mono(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III),

y sus correspondientes complejos de iterbio.

20 Se ha obtenido por difracción de rayos X la elucidación estructural de la mayoría de los complejos ternarios de erbio(III) o iterbio(III) con  $\beta$ -dicetonatos que constituye la serie reivindicada. Ninguna de las estructuras obtenidas responde a la previsión de los poliedros de coordinación propuestos (un dodecaedro con simetría  $D_{2d}$  o un antiprisma cuadrado con simetría  $D_{4d}$ ), porque tales poliedros de coordinación se encuentran tan seriamente distorsionados que no es posible decidir la analogía con uno u otro prototipo. Normalmente, la simetría en torno a un ión de las tierras raras es  $C_1$  (sin elementos de simetría). Dos de los complejos pertenecientes a la serie reivindicada presentan las estructuras y empaquetamientos que aparecen en la Figura 1.

35 Si bien en todas las estructuras el poliedro de coordinación está constituido por dos oxígenos  $\beta$ -dicetonato terminales y dos nitrógenos piridilo terminales, la disposición de las especies monoméricas en la red cristalina es muy diferente a lo largo de la serie de complejos estudiados. Estas diferencias son debidas a la variación de la naturaleza y propiedades de los ligandos: rigidez de la molécula N,N-donora (mayor para batofenantrolina que para 2,2'-bipiridina); capacidad electroceptora del ligando  $\beta$ -dicetonato (más alta en los ligandos fluorados debido al efecto inductivo de los grupos  $CF_3$ ) u otros y que son la causa de la versatilidad de las propiedades físicas (y aplicaciones) mostradas por la serie de complejos reivindicada.

40 En lo que respecta al método de síntesis y obtención de esta familia de compuestos, y dado su carácter de complejos ternarios, su consecución puede de manera preferible llevarse a cabo bien a partir de los tres constituyentes básicos (sal de erbio o iterbio, dicetona y base de Lewis) o bien a partir del complejo binario trisbetadiconato de erbio o iterbio y la especie base de Lewis. La primera de estas posibilidades supone un proceso en dos pasos o etapas mientras la segunda constituye un caso preferido, realizable en un solo paso o etapa.

En la realización preferida en dos etapas, más general, el método de preparación comprende:

40 - mezclar en proporción molecular 1:3:3 una disolución de un compuesto binario de erbio(III) o iterbio(III) en un disolvente adecuado, con una disolución de una beta-dicetona en un disolvente adecuado y un alcalinizante en un disolvente adecuado; y

45 - adicionar a dicha mezcla una disolución de un ligando base de Lewis (seleccionado preferentemente dentro del grupo compuesto por 2,2'-bipiridina, batofenantrolina y 1,10-fenantrolina) en un disolvente adecuado y en proporción molar tal que se obtiene la relación molar sal binaria : dicetona : base de Lewis = 1:3:1, y agitar la mezcla final.

De manera preferida, el compuesto binario de erbio o iterbio a utilizar en la realización inmediatamente descrita es un nitrato o un triflato. También preferentemente, el alcalinizante preferido es un metilato alcalino (por ejemplo sódico o potásico) o un hidróxido alcalino (por ejemplo de cesio). Preferentemente, el disolvente a utilizar para la disolución es un alcohol (por ejemplo, metanol o etanol) o un acetonitrilo.

5 Cuando se utiliza un nitrato como fuente primaria de erbio o iterbio (por ejemplo,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), es preferible asociarlo a una solución alcohólica como disolvente (metanol o etanol) y a un metilato (por ejemplo, sódico o potásico) como medio alcalino ajustador de pH.

10 Cuando se utiliza un triflato de erbio ( $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ) o iterbio ( $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ) como fuente primaria de erbio o iterbio, respectivamente, es preferible asociarlo a una solución de acetonitrilo y la utilización de hidróxido de cesio como alcalinizante.

Preferiblemente, la cantidad de alcalinizante que se adiciona a la mezcla 1:3 de compuesto binario de erbio o iterbio – betadiconona debe encontrarse en una concentración al 25% en el disolvente adecuado.

15 En cualquiera de los casos anteriores, las cantidades a utilizar de los reactivos complejo o sal sencilla de erbio o iterbio - betadiconona – ligando base de Lewis, independientemente de si se trabaja a escala micromolar, milimolar, molar o kilomolar, guardan la relación molar 1:3:1 reseñada.

Cuando se trabaja a escala milimolar, las cantidades de disolvente a utilizar para la mezcla 1:3 de compuesto binario de erbio o iterbio–betadiconona están comprendidas entre 10 y 40 mL, incluidos ambos límites, y la cantidad del ligando base de Lewis entre 5 y 15 mL, incluidos ambos límites. Para escalas superior o inferior, las cantidades a utilizar serán múltiplos o submúltiplos de las anteriores.

20 El tiempo de agitación de la mezcla final está comprendido preferiblemente entre 1 y 8 horas, siendo de manera más preferida de 5 horas.

En la realización en un paso, caso preferido por su sencillez y que presupone la disponibilidad del complejo binario trisbetadicononato, en el que el ión erbio o iterbio está ya unido a la beta-diconona formando un complejo que presenta una relación 1:3, el método de preparación comprende:

25 - mezclar en cantidades equimoleculares 1:1 una disolución de un complejo trisbetadicononato de erbio(III) o iterbio(III) en un disolvente y un alcalinizante en un disolvente (que facilita la mezcla y se mezcla con el trisbetadicononato) con una disolución de un ligando base de Lewis en un disolvente. (Dado que el trisbetadicononato de erbio o iterbio mantiene una relación molar 1:3 entre el complejo de erbio o iterbio y el betadicononato, en esta realización se alcanza la relación 1:3:1 deseada).

30 Preferiblemente en ambas disoluciones, tanto de trisbetadicononato de erbio o iterbio como de base de Lewis, el disolvente es alcohol, y más preferentemente las disoluciones son etanólicas, es decir, el disolvente empleado en ambos casos es etanol.

Debe entenderse del presente texto que el método de preparación de los complejos de erbio o iterbio puede englobar cualquiera de las combinaciones posibles entre todas las alternativas que se ofrecen.

35 Otro propósito de la presente invención es el de proveer nuevos materiales ópticamente activos (no lineales) para su aplicación en dispositivos ingenieriles de Optoelectrónica y Telecomunicaciones, principalmente NIR-OLEDs, EDFA/YEDFAs. Estos complejos pueden ser utilizados ventajosamente en otras aplicaciones tales como tintas, películas transparentes dopadas para invernaderos, pantallas de cristal líquido y reactivos de desplazamiento NMR.

40 Debido a que en la mayor parte de los complejos estudiados la no-simetría aparece preservada a lo largo de las dimensiones físicas de la estructura global, se reivindica aquí para toda la serie de compuestos su potencial y uso como materiales ópticos no lineales (materiales NLO) y sus aplicaciones como tales en áreas como la Optoelectrónica y la Fotónica. En relación con la respuesta de segundo-orden y en aspectos de condiciones operativas, se reivindica la favorable influencia de los vapores de cloroformo en la generación del segundo armónico. Respecto a la respuesta NLA de tercer orden, se reivindica su aplicación como soporte para la propagación de solitones ópticos espaciales.

45 La presente invención engloba asimismo el uso versátil de los complejos descritos como elementos dopantes, preferiblemente en muy diversos dispositivos como películas, tintas de seguridad, diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y que emiten en el NIR (NIR-OLEDs), EDFAs/YEDFAs, células solares y cualquier otro dispositivo que cambie su estado óptico bajo irradiación o aplicación de voltaje. También se refiere la presente invención al uso en horticultura de los complejos reivindicados; la mezcla de varios de estos complejos, unos emisores en el azul y otros

emisores en el rojo y el infrarrojo cercano, puede ser utilizada como dopante en plásticos para invernaderos debido a que producen un aumento de su vida de servicio media y un uso más eficiente de su energía solar.

Obviamente, también es objeto de protección de la presente solicitud cualquiera de los dispositivos reseñados que comprenden cualquiera de los complejos de erbio o iterbio descritos; una célula solar, una tinta de seguridad, un dispositivo NIR-OLEDs, un dispositivo EDFA/YEDFAs, una película como las transparentes dopadas que se usan para invernaderos, pantallas de cristal líquido y reactivos de desplazamiento NMR, etc.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

**FIGURA 1.** Estructura y empaquetamiento de dos complejos de erbio e iterbio obtenidos en el Ejemplo 1: [Er(Hacac)<sub>3</sub>bath] (gráfico izquierda) y [Yb(Hfhd)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)] (gráfico derecha).

10 **FIGURA 2.** Espectros de emisión en metanol tras excitación a 522 nm para los compuestos [Er(Hhfc)<sub>3</sub>(bath)](gráfico izquierda) y [Er(Hfhd)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)], [Er(Htpm)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)] y [Er(Hfod)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)] (gráfico derecha).

**FIGURA 3.** Evaluación de la fotoluminiscencia de las muestras en la región NIR tras excitación a 350 nm y 522 nm. para los complejos [Er(Hacac)<sub>3</sub>(bath)] (gráfico izquierda) y [Er(Hfhd)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)] (gráfico derecha).

### **EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION**

15 A continuación se describe, a modo de ejemplo y con carácter no limitante, una realización concreta de la invención, donde se muestra la preparación preferida de algunos de los complejos reivindicados, y se analizan tanto sus propiedades luminiscentes como sus potenciales aplicaciones ingenieriles en Optoelectrónica.

**Ejemplo 1. Preparación de complejos octacoordinados de erbio(III) o iterbio(III) óptimamente activos de acuerdo con la presente invención.**

20 Se han preparado diversos complejos octacoordinados de erbio(III) e iterbio(III) ópticamente activos a partir del siguiente procedimiento:

25 Se mezcla Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O -o su correspondiente nitrato de iterbio-(0.451 g, 1 mmol) con una β-dicetona (3 mmol) en metanol (20 mL) y una cantidad equimolecular de solución de metilato potásico (0.841 g, 3 mmol) al 25% en metanol y la adición subsiguiente, a la mezcla anterior (25 mL), de 10 mL de una solución en metanol de 2,2'-bipiridina, batofenantrolina o 1,10-fenantrolina (1 mmol). Esta mezcla de reacción se agita a reflujo durante 5 horas. Si un precipitado blanco (nitrato potásico) aparece durante la agitación, decantar repetidamente. La solución clara así obtenida proporciona microcristales rosa-amarillentos.

Los complejos obtenidos son los siguientes:

- 30 tris(acetilacetona)mono(batofenantrolina)erbio(III), [Er(Hacac)<sub>3</sub>(bath)];
- tris(2,4-hexanediona)mono (batofenantrolina)erbio(III), [Er(h)<sub>3</sub>(bath)];
- tris(2,2,6,6,-tetrametil-3,5-heptanodiona)mono(bato-fenantrolina)erbio(III), [Er(Hthd)<sub>3</sub>(bath)];
- tris(2,6-dimethyl-3,5-heptanodiona)mono(batofenantrolina)erbio(III), [Er(Hdmh)<sub>3</sub>(bath)];
- tris(2,6-dimetil-3,5-heptanodiona)mono(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III), [Er(Hdmh)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)];
- 35 tris(2,6-dimetil-3,5-heptanodiona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(Hdmh)<sub>3</sub>(bipy)];
- tris(2,4-hexanodiona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(hd)<sub>3</sub>(bipy)];
- tris(3,5-heptanodiona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(hpd)<sub>3</sub>(bipy)];
- tris(octanodiona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(od)<sub>3</sub>(bipy)];
- tris(nonanodiona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(nd)<sub>3</sub>(bipy)];
- 40 tris(metil-2-oxociclopentanocarboxilato)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(MCPC)<sub>3</sub>(bipy)];
- tris(ethyl-2-oxociclohexanocarboxilato)mono(2,2-bipiridina)erbio(III) [Er(ECHC)<sub>3</sub>(bipy)];
- tris(dibenzoilmetano)mono(2,2'-bipiridina)erbio(III), [Er(Hdbm)<sub>3</sub>(bipy)];

tris[3-trifluorometilhidroximetileno]-d-canfor]mono(2,2'-bipiridina)erbio(III),[Er(Hfacam)<sub>3</sub>(bipy)];

tris[3-heptafluoropropilhidroximetileno]-d-canfor]mono (batofenantrolina)erbio(III), [Er(Hhfc)<sub>3</sub>(bath)];

tris[3-heptafluoropropylhidroximetileno]-d-canfor]mono(2,2'-bipiridina)erbio(III), [Er(Hhfc)<sub>3</sub>(bipy)]; tris(1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona)mono(2,2'-bipiridina)erbio(III), [Er(Htfac)<sub>3</sub>(bipy)];

5 tris(1,1,1-trifluoro-5,5-dimetil-2,4-hexanodiona)mono(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III), [Er(Htpm)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)];  
tris(1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,4-heptanodiona)mono (5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III), [Er(Hfhd)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)];

tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodiona) mono(5-nitro-1,1-fenantrolina)erbio(III),  
[Er(Hfod)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)];

y sus correspondientes complejos de iterbio.

## 10 **Ejemplo 2. Descripción de propiedades y aplicaciones de los complejos de erbio e iterbio del Ejemplo 1.**

En solución, la naturaleza lábil de los complejos, su proclividad a la asociación y su susceptibilidad a la formación de aductos con moléculas de disolvente no favorecen la presencia de especies monoméricas. La extensión de la autoasociación tiene la siguiente dependencia del disolvente: *n*-hexano > tetracloruro de carbono > benceno > cloroformo = metanol. En consecuencia, es preciso recurrir a la disolución en los disolventes más polares, cloroformo o metanol, donde los complejos reivindicados se encuentran preferentemente en forma monomérica, para llevar a cabo el estudio de propiedades deseado. De este modo, la información sobre propiedades físicas obtenida tanto en estado sólido como en disolución puede ser relacionada.

15

Se ha podido comprobar que en la mayor parte de los complejos estudiados, la no-simetría aparece preservada a lo largo de las dimensiones físicas de la estructura global, demostrando su potencial como materiales ópticos no lineales (materiales NLO) y sus aplicaciones como tales en áreas como la Optoelectrónica y la Fotónica. En relación con la respuesta de segundo-orden y en aspectos de condiciones operativas, se reivindica la favorable influencia de los vapores de cloroformo en la generación del segundo armónico. Respecto a la respuesta NLA de tercer orden, se reivindica su aplicación como soporte para la propagación de solitones ópticos espaciales.

20

El estudio de los espectros de excitación y emisión en cloroformo para los complejos [Er(Hacac)<sub>3</sub>bath] y [Er(Hthd)<sub>3</sub>bath], muestra *down-conversion*: después de excitación a 350 nm se observa emisión en el intervalo 365-600 nm con máximos en el violeta azulado a 398 nm y 420 nm, respectivamente. Aquí se reivindica este hallazgo y su aplicación en horticultura debido a que ambas radiaciones, roja y azul, son esenciales para el crecimiento de las plantas durante todas sus etapas de desarrollo. La mezcla de los dos complejos citados (emisores en el azul) con cualquiera del resto de complejos de la serie (emisores en el rojo y el infrarrojo cercano) puede ser utilizada como dopante en plásticos para invernaderos debido a que producen un aumento de su vida de servicio media y un uso más eficiente de su energía solar. El mayor crecimiento y desarrollo de las plantas bajo tales películas plásticas es conocido como efecto *Polysvetan*. Actualmente, compuestos conteniendo europio(III) para su dispersión en películas poliméricas están siendo comercializados con la denominación *Ksanta* por Ranita (Regensburg, Germany) y las películas poliméricas que incorporan el aditivo *Ksanta* se encuentran disponibles en el mercado con el nombre de *Redlight*.

25

30

35

La característica anteriormente descrita puede también ser aplicada en tintas de seguridad. Estas tintas son utilizadas como contramedidas a la falsificación para la protección de billetes, cheques, tarjetas y documentos de valor. Las tintas de seguridad son invisibles pero destellan en diferentes colores (pueden hacerlo en el rojo, el azul y en el infrarrojo en el caso del Er<sup>3+</sup>) bajo irradiación con luz ultravioleta. Los billetes de euro muestran, bajo irradiación ultravioleta, fibras y diagramas emisores en el rojo, el azul y el verde y si bien la composición exacta de estas tintas de seguridad se mantiene en secreto por razones obvias, resulta muy probable que el color rojo sea debido a la emisión de un complejo β-dicetonato de europio(III). Se reivindica por tanto la serie de complejos como una alternativa a los complejos de Eu<sup>3+</sup> en tintas de seguridad.

40

El estudio del espectro de emisión en metanol después de excitación a 522 nm (Figura 2) ha ayudado a establecer las vidas medias de emisión (τ) de los complejos estudiados y con ellas, la siguiente secuencia:

45

$$[Er(Hdbm)_3(bipy)](5.4 \mu s) > [Er(Hhfc)_3(bath)](3 \mu s) > [Er(Hfhd)_3(5NO_2phen)](1.45 \mu s) >$$

$$[Er(Htpm)_3(5NO_2phen)](1.4 \mu s) = [Er(Hfod)_3(5NO_2phen)](1.4 \mu s)$$

$$= [Er(Htfac)_3(bipy)](1.4 \mu s) > [Er(Hthd)_3(bath)](1.3 \mu s) > [Er(acac)_3(bath)](1 \mu s)$$

La fotoluminiscencia (PL) de los complejos ha sido medida en la región del infrarrojo cercano (NIR) después de excitación a longitudes de onda de 350 (fuente UV-vis) y 522 nm (laser Argón). En un estudio sobre el efecto de

50

la excitación de las anteriores longitudes de onda sobre la intensidad de la luminiscencia para los complejos [Er(Hacac)<sub>3</sub>(bath)] (muestra 1; gráfico izquierda) y [Er(Hfhd)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)] (muestra 2, gráfico derecha), hemos observado (Figura 3) que tras excitación a 522 nm la intensidad de la PL es la mitad o un tercio de la conseguida tras excitación a 350 nm. Se reivindica este hallazgo para su aplicación a dispositivos en los que anfitriones de naturaleza polimérica o vítrea sean dopados con complejos ternarios β-dicetonatos para obtener emisión en la región de 1532 nm region, la llamada *tercera ventana de telecomunicaciones*.

El estudio de eficiencia PL en solución solo ha sido llevado a cabo, hasta la fecha, para tris(dibenzoilmetano) mono(2,2'-bipiridina)erbio(III), [Er(Hdbm)<sub>3</sub>(bipy)], que ha mostrado la clásica banda estrecha debida a las transiciones *f-f* transitions en la región NIR a 980 y 1532 nm, con un resultado de  $\phi_{PL} = 7.2 \times 10^{-5}$ .

Por otro lado, la mayor parte de los complejos de la serie reivindicada han sido utilizados como componentes activos en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) que emiten en el NIR (NIR-OLEDs). Aquí, los NIR-OLEDs han sido fabricados con la configuración ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/capa activa /Ca (20 nm)/Al. Las características de dispositivo corriente(J)-voltaje(V) han sido medidas utilizando un analizador de parámetros semiconductores Agilent 4155C y un generador de pulsos SMU Agilent 41501B. Las curvas J-V con más alta pendiente son las obtenidas para dispositivos con [Er(Hhfc)<sub>3</sub>(bath)] y [Er(Hdbm)<sub>3</sub>(bipy)] en sus capas emisoras. Estos dispositivos tienen potencial en tecnología laser, sensores ópticos y telecomunicaciones.

El fenómeno de *up-conversion* ha sido mostrado en muchos sistemas pero, preferentemente, en los constituidos por iones activos de los lantánidos en un material anfitrión. Para células solares de silicio, el erbio(III) es una buena elección como ión activo debido a que absorbe a longitudes de onda más bajas que la longitud de onda que corresponde a la *band gap* del silicio (1.1 μm) y emite dentro del intervalo de absorción del silicio. Se reivindica un material vítreo transparente dopado con complejos lantánido β-dicetonato que exhibe eficiencias de *up-conversion* dos órdenes de magnitud mejor que sus vidrios precursores. Procesos de absorción bi- y tri-fotónicos dan lugar a tres bandas de emisión en este material centradas a 550, 650 and 980 nm bajo excitación infrarroja a 1480 nm. Este material podría ser utilizado para fabricar células solares de silicio de alta eficiencia.

Se ha dopado, indistintamente, vidrio de sílice mesoporosa, vidrio fluorado tipo ZBLAN y vidrio fluorofosfato con los complejos de la serie reivindicada y demostrado su aplicación para la fabricación de dispositivos EDFA y YEDFA. Basados en los resultados, se reivindica la adición de los nuevos complejos con ligandos fluorados a vidrios fosfato-fluorado como un recurso para la optimización de EDFAs y YEDFAs.

## REIVINDICACIONES

**1. Un complejo ternario octacoordinado de erbio(III) o iterbio(III) ópticamente activo**, donde el ión erbio o iterbio se encuentra coordinado con tres ligandos betadiconato y un ligando base de Lewis, de acuerdo con la siguiente fórmula general:

5 [Ln( $\beta$ -diconato)<sub>3</sub>(N,N-donor)]

donde Ln es Er o Yb; ( $\beta$ -diconato)<sub>3</sub> representa tres ligandos betadiconato; y (N,N-donor) un ligando base de Lewis.

**2. Un complejo según la reivindicación 1, caracterizado por que el  $\beta$ -diconato se encuentra fluorado.**

10 **3. Un complejo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el ligando N,N-donor es seleccionado dentro del grupo compuesto por: 5-nitro-1,10-fenantrolina, batofenantrolina y 2,2-bipiridina.**

**4. Un complejo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que está seleccionado entre:**

tris(acetilacetona)mono(batofenantrolina)erbio(III), [Er(Hacac)<sub>3</sub>(bath)];

15 tris(2,4-hexanedione)mono (batofenantrolina)erbio(III), [Er(h)<sub>3</sub>(bath)];

tris(2,2,6,6,-tetrametil-3,5-heptanodiona)mono (batofenantrolina)erbio(III), [Er(Hthd)<sub>3</sub>(bath)];

tris(2,6-dimethyl-3,5-heptanodiona)mono(batofenantrolina)erbio(III), [Er(Hdmh)<sub>3</sub>(bath)];

tris(2,6-dimetil-3,5-heptanodiona)mono(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III), [Er(Hdmh)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)];

tris(2,6-dimetil-3,5-heptanodiona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(Hdmh)<sub>3</sub>(bipy)];

20 tris(2,4-hexanodiona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(hd)<sub>3</sub>(bipy)];

tris(3,5-heptanodiona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(hpd)<sub>3</sub>(bipy)];

tris(octanodiona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(od)<sub>3</sub>(bipy)];

tris(nonanodiona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(nd)<sub>3</sub>(bipy)];

tris(metil-2-oxociclopentanecarboxilato)mono(2,2-bipiridina)erbio(III), [Er(MCPC)<sub>3</sub>(bipy)];

25 tris(ethyl-2-oxociclohexanocarboxilato)mono(2,2-bipiridina)erbio(III) [Er(ECHC)<sub>3</sub>(bipy)];

tris(dibenzoilmetano)mono(2,2'-bipiridina)erbio(III), [Er(Hdbm)<sub>3</sub>(bipy)];

tris[3-trifluorometilhidroximetileno]-d-canfor]mono(2,2'-bipiridina)erbio(III), [Er(Hfacam)<sub>3</sub>(bipy)];

30 tris[3-heptafluoropropilhidroximetileno]-d-canfor]mono(batofenantrolina)erbio(III), [Er(Hhfc)<sub>3</sub>(bath)]; tris[3-heptafluoropropilhidroximetileno]-d-canfor]mono(2,2'-bipiridina)erbio(III), [Er(Hhfc)<sub>3</sub>(bipy)]; tris(1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona) mono(2,2'-bipiridina)erbio(III), [Er(Htfac)<sub>3</sub>(bipy)];

tris(1,1,1-trifluoro-5,5-dimetil-2,4-hexanodiona)mono(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III), [Er(Htpm)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)]; tris(1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,4-heptanodiona)

mono(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III), [Er(Hfhd)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)];

35 tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodiona)mono(5-nitro-1,1-fenantrolina)erbio(III), [Er(Hfod)<sub>3</sub>(5NO<sub>2</sub>phen)];

y sus correspondientes complejos de iterbio.

40 **5. Método de obtención de un complejo de erbio(III) o iterbio(III) descrito en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores**, caracterizado por que comprende mezclar y agitar, en solución, cantidades moleculares de compuestos que aseguren la presencia de erbio o iterbio, diconato y ligando base de Lewis en proporciones 1:3:1.

6. Método de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que comprende:
- mezclar en proporción molecular 1:3:3 una disolución de un compuesto binario de erbio(III) o iterbio(III) en un disolvente con una disolución de una beta-dicetona en un disolvente y un alcalinizante en un disolvente, y
- 5        - adicionar a dicha mezcla una disolución de un ligando base de Lewis en un disolvente en proporción molar tal que se obtiene la relación molar 1:3:1, y agitar la mezcla final.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que el compuesto de erbio o iterbio es un nitrato o un triflato de erbio o iterbio.
8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado por que el disolvente es seleccionado entre un alcohol y acetonitrilo.
- 10        9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que el alcohol es metanol o etanol.
- 10        10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado por que el alcalinizante es seleccionado entre metilato alcalino y un hidróxido alcalino.
- 15        11. Método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que el metilato es sódico o potásico y el hidróxido es de cesio.
- 15        12. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que cuando el compuesto de erbio o iterbio es un nitrato, el disolvente es metanol o etanol y el alcalinizante es metilato sódico o potásico.
- 20        13. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que cuando el compuesto de erbio o iterbio es un triflato, el disolvente es acetonitrilo y el alcalinizante es hidróxido de cesio.
- 20        14. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, caracterizado por que la concentración de alcalinizante en el disolvente es al 25%.
- 25        15. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que el compuesto de erbio o iterbio es trisbetadicetonato de erbio o iterbio, donde el complejo de erbio o iterbio está unido a la betadicetona en una proporción 1:3.
- 25        16. Método de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que comprende:
- mezclar en cantidades equimoleculares 1:1 una disolución de un complejo trisbetadicetonato de erbio(III) o iterbio(III) en un disolvente y un alcalinizante en un disolvente con una disolución de un ligando base de Lewis en un disolvente.
- 30        17. Método de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado por que el disolvente en las dos disoluciones es etanol.
- 35        18. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 17, caracterizado por que, cuando se trabaja a escala milimolar, la cantidad de disolvente a utilizar para la mezcla que contiene los iones de erbio o iterbio y betadicetonato está comprendida entre 10 y 40 mL, incluidos ambos límites, y la que contiene el ligando base de Lewis entre 5 y 15 mL, incluidos ambos límites.
- 35        19. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 18, caracterizado por que el tiempo de agitación de la mezcla final está comprendido entre 1 y 8 horas.
- 40        20. **Uso de un complejo de erbio(III) o iterbio(III)** como el descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como material óptico no lineal.
- 40        21. **Uso de un complejo de erbio(III) o iterbio(III)** como el descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como soporte para la propagación de solitones ópticos espaciales.
- 40        22. **Uso de un complejo de erbio(III) o iterbio(III)** como el descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como material dopante.
- 45        23. **Uso según la reivindicación 22**, caracterizado por que el complejo de erbio(III) o iterbio(III) se usa como material dopante en uno de los dispositivos seleccionados dentro del grupo compuesto por:

películas, tintas de seguridad, diodos orgánicos emisores de luz, diodos OLED que emiten en el NIR, EDFAs/YEDFAs, células solares, pantallas de cristal líquido y reactivos de desplazamiento NMR, y cualquier otro dispositivo que cambie su estado óptico bajo irradiación o aplicación de voltaje.

5 **24.** Uso según la reivindicación 23, caracterizado por que la película es una película transparente dopada para uso en invernaderos.

**25.** Uso según la reivindicación 24 en Horticultura.

**26. Tinta de seguridad** caracterizada por que comprende el complejo de erbio(III) o iterbio(III) descrito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

10 **27. Diodo orgánico emisor de luz**, OLED, caracterizado por que comprende el complejo de erbio(III) o iterbio(III) descrito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

**28.** Diodo según la reivindicación 27, caracterizado por que es un diodo que emite en el NIR.

**29. Amplificador de fibra óptica** caracterizado por que comprende el complejo de erbio(III) o iterbio(III) descrito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

15 **30. Célula solar** caracterizada por que comprende el complejo de erbio(III) o iterbio(III) descrito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

**31. Pantalla de cristal líquido** caracterizada por que comprende el complejo de erbio(III) o iterbio(III) descrito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

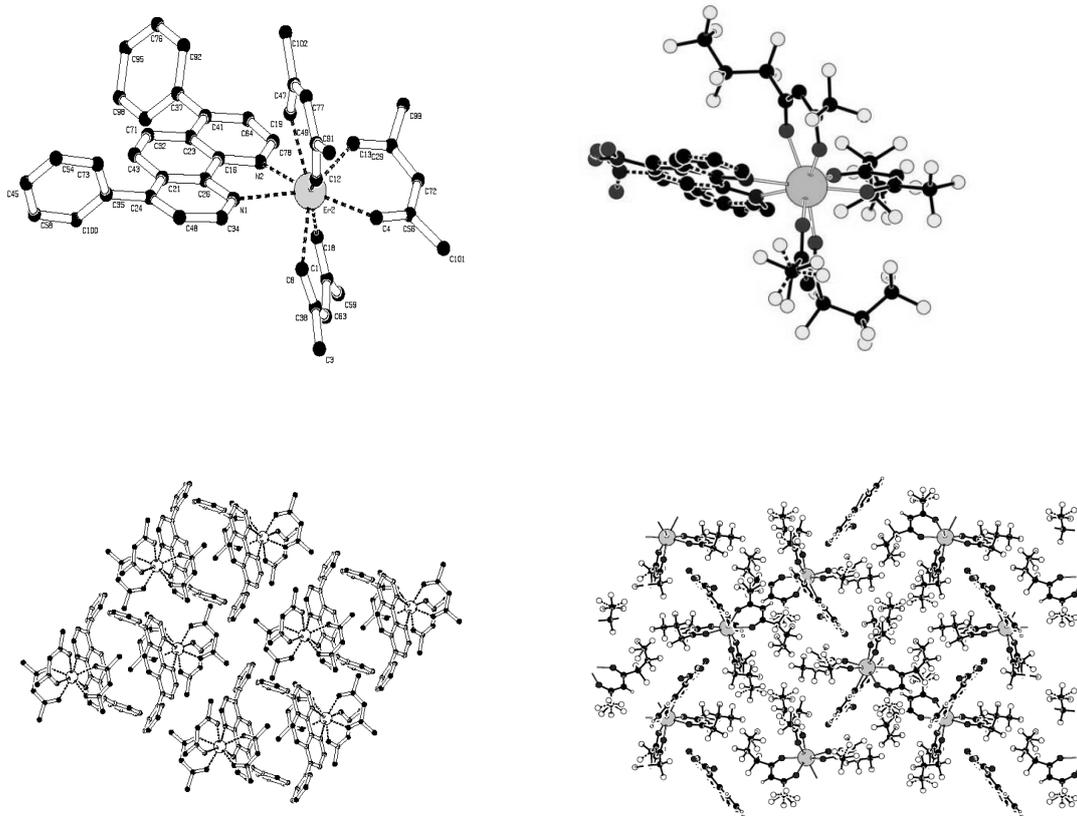


Figura 1

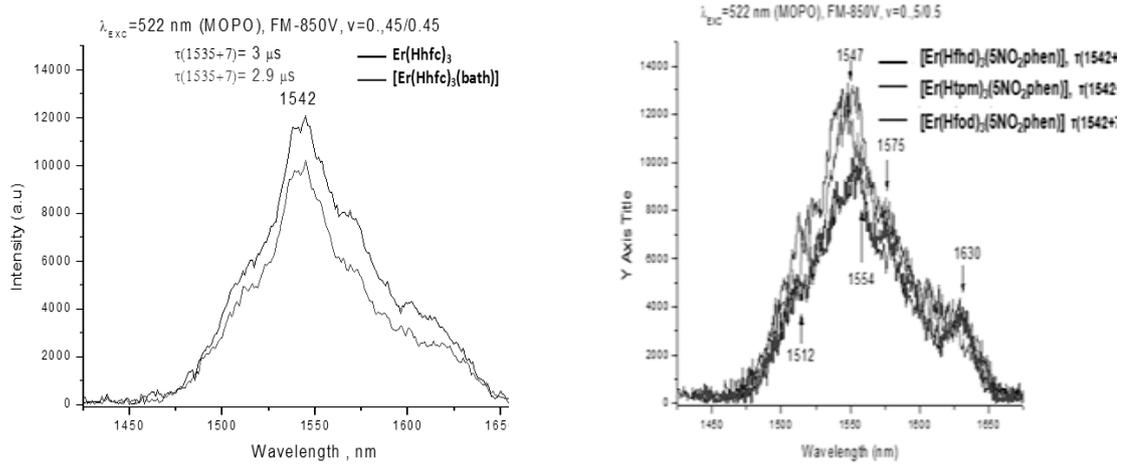


Figura 2

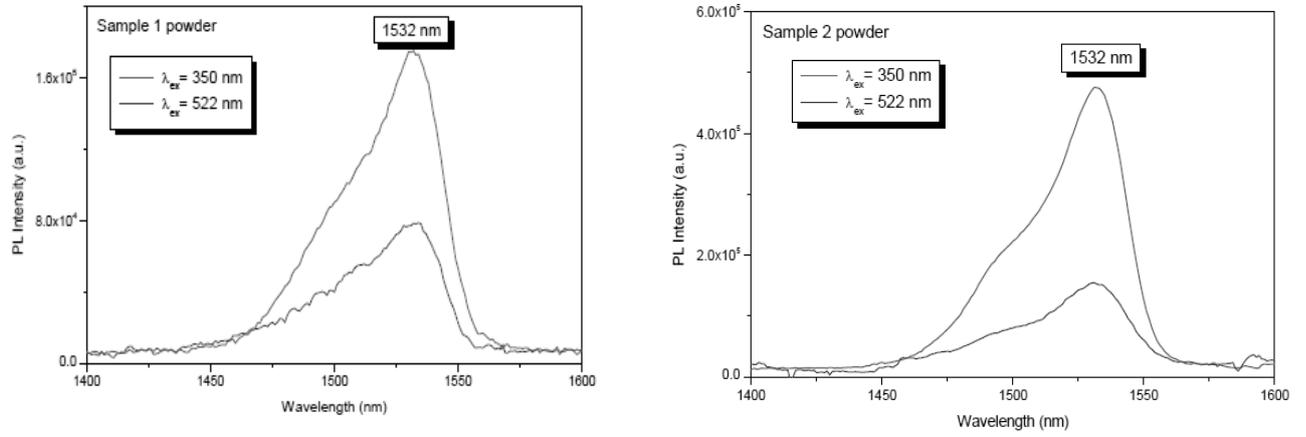


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201130329

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 10.03.2011

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	COYA, C. et al. "Novel Er-doped organic complexes for application in 1.5 mm emitting solution-processed organic light emitting diodes (OLEDs)". Material Research Society Symposium Proceedings, 2011, Vol. 1286. Ver Resumen; Experimental, párrafo 1; página 41, párrafo 3; Conclusiones.	1-12, 14-20, 22, 23, 27, 28, 30 y 31
Y		21, 26
Y	US 5195160 A (BYRON KEVIN C ) 16/03/1993. Ver reivindicaciones 1 y 6.	21
Y	US 5837042 A (LENT BRUCE A et al.) 17/11/1998. Ver reivindicaciones 1 y 5.	26
X	HONG, Z. et al. "Infrared light emitting devices based on organic erbium complexes". Faguang Xuebao, 2000, Vol. 21, N. 3, páginas 269-272. Resumen recuperado de base de datos HCAPLUS, STN [recuperado el 03/05/2012].	1-4, 20, 22, 23 y 27-31
X	VAN STAVEREN, D. et al. "Increase in coordination number of lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline by using $\beta$ -diketonates with electron-withdrawing groups". Inorganica Chimica Acta, 2001, Volumen 315, Issue 2, páginas 163-171. Ver Resumen.	1-3, 5-11, 13 y 15

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
31.05.2012

Examinador  
N. Martín Laso

Página  
1/6



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201130329

22 Fecha de presentación de la solicitud: 10.03.2011

32 Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MARTÍN-RAMOS, P. et al. "Diodos emisores de luz para la irradiación de plantas"[en línea] 24/11/2010[recuperado el 03/05/2012].Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://oa.upm.es/7044/2/INVE_MEM_2010_76665.pdf">http://oa.upm.es/7044/2/INVE_MEM_2010_76665.pdf</a> >.Ver resumen, Figura 13.	1-3 y 22-25
X	KAWAMURA, Y. et al. "Near-Infrared Photoluminescence And electroluminescence of neodymium(III),Erbium(III) and Ytterbium(III) Complexes". Japanese Journal of Applied Physics, 2001, Vol. 40, páginas 350-356. Ver Resumen, Introducción; Experimental, párrafo 1; Figura 1.	1,3, 20, 22, 23 y 27-29

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
31.05.2012

Examinador  
N. Martín Laso

Página  
2/6

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01F17/00** (2006.01)

**C01F1/00** (2006.01)

**H01L51/50** (2006.01)

**H05B33/14** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01F, H01L, H05B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.05.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 21, 26	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-20, 22-25 y 27-31	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-31	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	COYA, C. et al. "Novel Er-doped organic complexes for application in 1.5 mm emitting solution-processed organic light emitting diodes (OLEDs)". Material Research Society Symposium Proceedings, 2011, Vol. 1286.	14.01.2011
D02	HONG, Z. et al. "Infrared lightemittingdevices based on organic erbium complexes". Faguang Xuebao, 2000, Vol. 21, N. 3, páginas269-272. Resumen recuperado de base de datos HCAPLUS, STN [recuperado el 03/05/2012].	2000
D03	VAN STAVEREN, D. et al."Increasein coordination number of lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthrolineby using $\beta$ -diketonates with electron-withdrawing groups". Inorganica Chimica Acta, 2001, Volumen315, Issue 2, pages 163–171.	27.04.2001
D04	MARTÍN-RAMOS, P. et al. "Diodos emisores de luz para la irradiación de plantas"[en línea] 24/11/2010[recuperado el 03/05/2012].Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://oa.upm.es/7044/2/INVE_MEM_2010_76665.pdf">http://oa.upm.es/7044/2/INVE_MEM_2010_76665.pdf</a> >.	24.11.2010
D05	KAWAMURA, Y. et al. "Near-Infrared Photoluminescence and electroluminescence of neodymium(III),Erbium(III) and Ytterbium(III) Complexes". Japanese Journal of Applied Physics, 2001, Vol. 40, páginas 350-356.	2001
D06	US 5837042 A	16.03.1993
D07	US 5837042 A	17.11.1998

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La solicitud se refiere a complejos ternarios octacoordinados de erbio (III) o iterbio (III) donde el metal se encuentra coordinado con tres ligandos betadiconato y un ligando base de Lewis, al método de obtención de dichos complejos y al uso de dichos complejos como material óptico no lineal, soporte para la propagación de solitones espaciales, material dopante y material de invernaderos. Se refiere igualmente a una tinta de seguridad, a diodos OLED, a amplificadores de fibra óptica, células solares y a una pantalla de cristal liquido que contienen dichos compuestos.

**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).**

El documento D01 divulga distintos complejos ternarios octacoordinados de erbio (III) entre los que se encuentra el tris(1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,4-heptadiona)mono(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio(III). Dicho compuesto se prepara mediante reacción de nitrato de erbio con 1,1,1,5,5,7,7,7,-decafluoro-2,4-heptadiona en metanol, añadiéndose metilato sódico como agente alcalinizante, calentándose posteriormente dicha solución a reflujo durante 5 horas con una solución metanólica de de 5-nitro-1,10-fenantrolina. Los reactivos se encuentran en una relación 1:3:1. Dichos complejos son emisores en el infrarrojo cercano, fabricándose diodos OLED que incorporan dichos compuestos (Resumen; Experimental, párrafo 1; página 41, párrafo 3; Conclusiones).

Las características de la invención definida en las reivindicaciones 1-12, 14-20, 22, 23, 27, 28, 30 y 31 de la solicitud se encuentran recogidas en el documento D01, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D02 divulga emisores de infrarrojos que incorporan el complejos tris(acetilacetona) mono(batofenantrolina)erbio(III). Los complejos de erbio se utilizan en la fabricación de fibras ópticas, distintas aplicaciones laser o diodos LED (Resumen).

A la luz de lo divulgado en dicho documento D02 las reivindicaciones 1-4, 20, 22, 23 y 27-31 de la solicitud carecen de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D03 divulga la preparación de los complejos tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-pentanediona)mono(2,2-bipiridina)erbio(III) y tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-pentanediona)mono(1,10-fenantrolina)erbio(III) mediante reacción del triflato de erbio con 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-pentanediona en presencia de hidróxido de cesio y 1,10-fenantrolina o 2,2-bipiridina en acetonitrilo, pudiéndose realizar el mismo proceso en metanol como disolvente (Resumen).

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-3, 5-11, 13 y 15 de la solicitud carece de novedad al encontrarse recogida en el documento D03 (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D04 divulga complejos tris (dicetonato fluorado)(5-nitro-1,10-fenantrolina)erbio (III) que son emisores en el rojo e IR. Dichos compuestos pueden utilizarse para irradiación de plantas en invernaderos (resumen, Figura 13).

La invención definida en las reivindicaciones 1-3 y 22-25 de la solicitud se encuentra recogida en el documento D04, por lo tanto carece de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D05 divulga la preparación de los complejos octacoordinados de lantánidos tris(dibenzoilmetanato)mono(batoenantrolina)erbio(III) y tris(dibenzoilmetanato)mono(batoenantrolina)iterbio(III) a partir del cloruro de lantánido correspondiente. Los complejos de lantánidos presentan propiedades luminiscentes que les hacen útiles para la fabricación de sistemas laser, materiales biosensibles y amplificadores ópticos (Resumen, Introducción; Experimental, párrafo 1; Figura 1).

A la luz de lo divulgado en el documento D05 la invención definida en las reivindicaciones 1,3, 20, 22, 23 y 27-29 de la solicitud carece por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

#### **Actividad Inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).**

En relación a las reivindicaciones dependientes 21 y 26 referentes al uso de los complejos de erbio o iterbio definidos en la solicitud como soporte para la propagación de solitones espaciales y a una tinta de seguridad que contienen dichos compuestos, se puede reconocer novedad pero no así actividad inventiva. Dado que es conocido en el estado de la técnica el uso de compuestos de erbio o iterbio en la fabricación de amplificadores de fibra óptica para la propagación de solitones espaciales de la misma forma que su uso en la preparación de composiciones de tintas de seguridad (ver documento D06, reivindicaciones 1 y 6; D07, reivindicaciones 1 y 5) y en ausencia de ejemplos en la descripción relativos al uso de los complejos de erbio o iterbio en estas aplicaciones, se considera que dichos usos suponen una mera generalización dentro de las posibles aplicaciones de complejos de erbio o iterbio y carentes por tanto de actividad inventiva.

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 21 y 26 de la solicitud carece de actividad inventiva (Art. 33(3) del PCT).