

ESI

How to identify a smoker: A salient crystallographic approach to detect thiocyanate content

Khushboo Iman^{a†}, M. Naqi Ahamad^{a†}, Monika^b, Azaj Ansari^b, Hatem A. M. Saleh^a, M. Shahnawaz Khan^a, Musheer Ahmad^c, Rosenani A. Haque^d, M. Shahid^{a*}

^aFunctional Inorganic Materials Lab (FIML), Department of Chemistry, Aligarh Muslim University, Aligarh 202002, India.

^bDepartment of Chemistry, Central University of Haryana, Mahendergarh 123031, Haryana, India.

^cDepartment of Applied Chemistry (ZHCET), Aligarh Muslim University, Aligarh 202002, India.

^dSchool of Chemical Sciences, Universiti Sains Malaysia, 11800, USM, Penang, Malaysia.

*Corresponding author: E-mail: shahid81chem@gmail.com

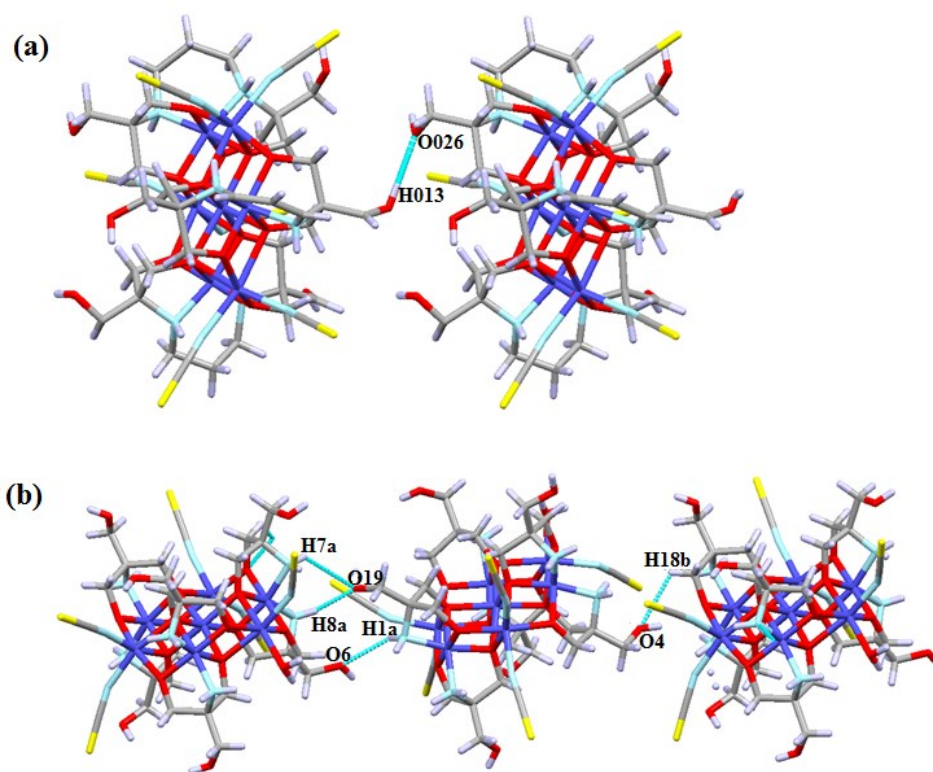


Fig. S1: C-H...O interactions in (a) 1 and (b) 2.

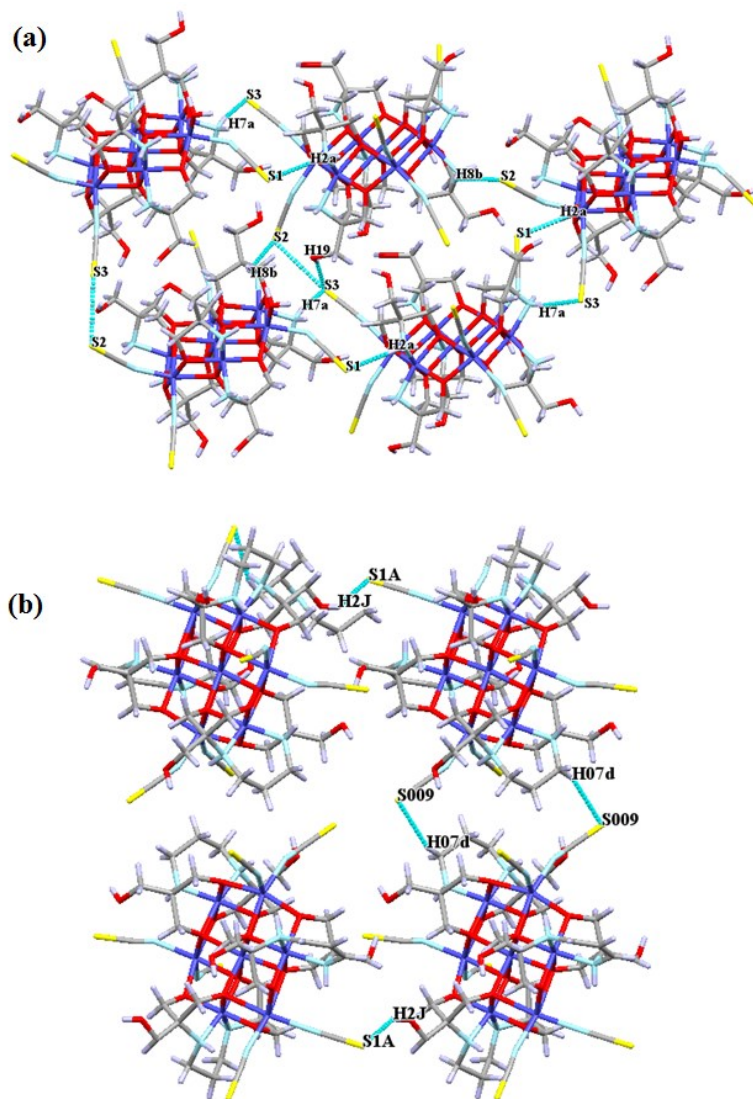


Fig. S2: (a) C–H···S and (b) O–H···S interactions in **1**.

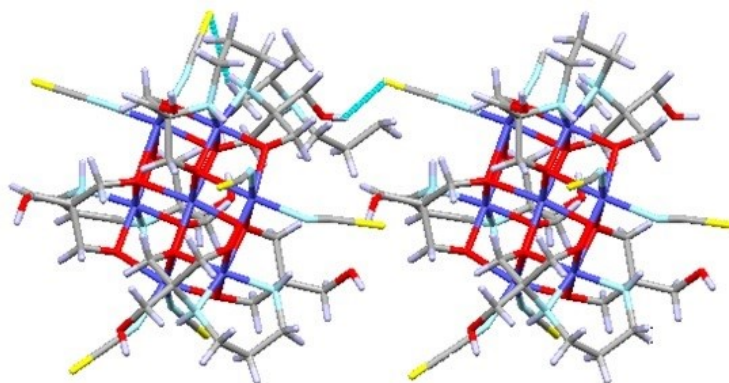


Fig. S3: O–H···S interactions in **2**.

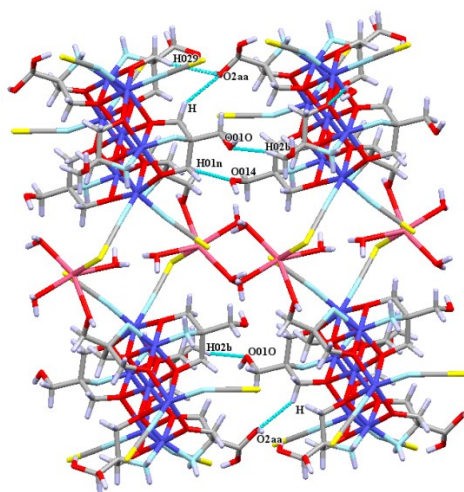


Fig. S4: C–H····O interactions in **1a**.

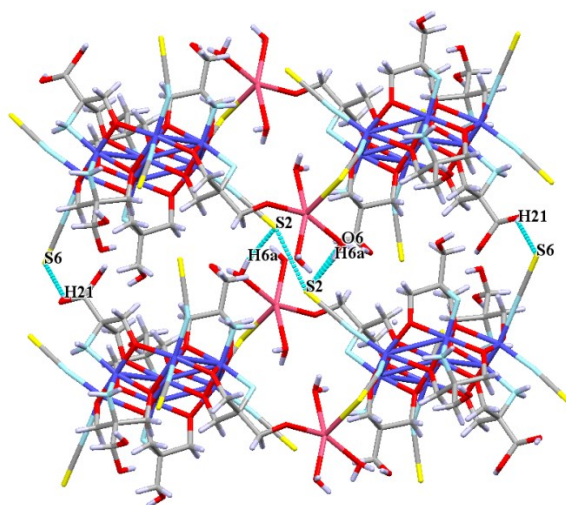


Fig. S5: O–H····S and S····S interactions in **1a**.

Table S1: Bond valence sum (BVS) calculation of oxidation states of cobalt in the crystal structure of **1**, **2** and **1a**.

Atom	1		2		1(a)	
	Co ^{II}	Co ^{III}	Co ^{II}	Co ^{III}	Co ^{II}	Co ^{III}
Co1	<u>2.066</u>	1.689	<u>1.9950</u>	1.7952	<u>1.9766</u>	1.7128
Co2	3.343	<u>2.990</u>	<u>2.0570</u>	1.8622	3.4196	<u>3.0479</u>
Co3	<u>2.073</u>	1.830	3.4937	<u>3.0747</u>	3.5050	<u>3.0906</u>
Co4	3.060	<u>3.057</u>	3.5049	<u>3.0904</u>	<u>2.0626</u>	1.8279
Co5	<u>2.049</u>	1.789	<u>1.9421</u>	1.7153	3.4577	<u>3.5195</u>
Co6	3.447	<u>3.040</u>	<u>2.1285</u>	1.8447	<u>2.0292</u>	2.1725
Co7	<u>1.998</u>	1.724	2.0612	<u>2.1062</u>	<u>2.0445</u>	1.8684

The Values in *bold underlined* are the closest to the charge for which it was calculated;

the nearest whole number can be taken as the oxidation state of that atom.

Table S2: selected bond lengths in **1**, **2** and **1a**.

1			2			1a		
Atom	Atom	Bond length (Å)	Atom	Atom	Bond length (Å)	Atom	Atom	Bond length (Å)
Co1	O1w	2.122(5)	Co01	Co03	2.9582(12)	Co1	O1	2.291(4)
Co1	O1	2.252(4)	Co01	Co04	2.9523(12)	Co1	O7	1.994(4)
Co1	O4	1.975(4)	Co01	Co07	2.9500(12)	Co1	O10	2.011(4)
Co1	O8	1.979(4)	Co01	O013	2.099(4)	Co1	O13	2.290(4)
Co1	O10	2.265(4)	Co01	O014	2.091(4)	Co1	N7	2.067(5)
Co1	N7	2.059(6)	Co01	O016	2.094(4)	Co1	N8	2.057(5)
Co2	Co7	2.9825(11)	Co01	O018	2.101(5)	Co2	Co7	2.9643(1)
Co2	O1	1.906(4)	Co01	O025	2.094(5)	Co2	O1	1.904(3)
Co2	O2	1.897(4)	Co01	O028	2.107(5)	Co2	O2	1.875(4)
Co2	O4	1.883(4)	Co02	O012	2.000(4)	Co2	O7	1.887(4)
Co2	O5	1.904(4)	Co02	O014	2.259(4)	Co2	O8	1.898(3)
Co2	N1	1.928(5)	Co02	O016	2.260(4)	Co2	N1	1.921(4)
Co2	N2	1.920(5)	Co02	O017	2.030(4)	Co2	N2	1.925(4)
Co3	O2	2.015(4)	Co02	N041	2.093(6)	Co3	O2	2.001(4)
Co3	O5	2.268(4)	Co02	N048	2.037(6)	Co3	O8	2.291(4)
Co3	O13	2.301(4)	Co03	O012	1.880(4)	Co3	O16	2.318(4)
Co3	O16	1.993(5)	Co03	O015	1.874(5)	Co3	O19	1.992(4)
Co3	N8	2.073(6)	Co03	O016	1.912(4)	Co3	N9	2.090(5)
Co3	N9	2.058(6)	Co03	O028	1.899(5)	Co3	N10	2.058(5)
Co4	Co7	2.9916(11)	Co03	N11	1.913(6)	Co4	Co7	2.9766(1)
Co4	O13	1.906(4)	Co03	N033	1.932(6)	Co4	O16	1.907(4)
Co4	O14	1.896(4)	Co04	O013	1.897(4)	Co4	O17	1.870(4)

Co4	O16	1.882(4)	Co04	O014	1.900(4)	Co4	O19	1.875(4)
Co4	O17	1.909(4)	Co04	O017	1.885(4)	Co4	O20	1.907(4)
Co4	N5	1.936(6)	Co04	O021	1.873(5)	Co4	N5	1.942(4)
Co4	N6	1.932(5)	Co04	N2E	1.923(6)	Co4	N6	1.932(4)
Co5	O7	2.234(4)	Co04	N1E	1.923(5)	Co5	O11	2.283(4)
Co5	O11	2.010(4)	Co05	O013	2.302(4)	Co5	O15	2.049(4)
Co5	O14	2.019(4)	Co05	O018	2.296(5)	Co5	O17	1.975(4)
Co5	O17	2.283(4)	Co05	O020	2.004(5)	Co5	O20	2.269(4)
Co5	N10	2.046(5)	Co05	O021	2.003(5)	Co5	N11	2.059(5)
Co5	N11	2.053(5)	Co05	N1N	2.134(6)	Co5	N12	2.049(5)
Co6	Co7	3.0009(12)	Co05	N044	2.093(6)	Co6	Co7	2.9957(1)
Co6	O7	1.910(4)	Co06	O015	2.008(5)	Co6	O10	1.882(4)
Co6	O8	1.876(4)	Co06	O024	2.002(6)	Co6	O11	1.898(4)
Co6	O10	1.913(4)	Co06	O025	2.239(5)	Co6	O13	1.902(4)
Co6	O11	1.883(4)	Co06	O028	2.226(5)	Co6	O15	1.895(4)
Co6	N3	1.942(5)	Co06	N1S	2.065(8)	Co6	N3	1.943(4)
Co6	N4	1.948(5)	Co06	N1T	2.047(8)	Co6	N4	1.919(4)
Co7	O1	2.100(4)	Co07	O018	1.900(5)	Co7	O1	2.109(4)
Co7	O5	2.106(4)	Co07	O020	1.879(5)	Co7	O8	2.080(3)
Co7	O7	2.100(4)	Co07	O024	1.883(5)	Co7	O11	2.082(4)
Co7	O10	2.097(4)	Co07	O025	1.904(5)	Co7	O13	2.128(4)
Co7	O13	2.087(4)	Co07	N039	1.914(7)	Co7	O16	2.113(4)
Co7	O17	2.112(4)	Co07	N050	1.928(7)	Co7	O20	2.093(3)

Table S3: Selected bond angles in **1**, **2** and **1a**.

1		2		1a	
Atoms (1)	Bond angle (°C)	Atoms (2)	Bond angle (°C)	Atoms (1)	Bond angle (°C)
O4- Co1- O1w	98.84(19)	Co04- Co01- Co03	119.65(3)	O10- Co1- O1	92.07(14)
O4- Co1- O1	74.26(16)	Co07- Co01- Co03	119.62(4)	O10- Co1- O7	161.99(15)
O8- Co1- O1w	91.3(2)	Co07- Co01- Co04	120.73(4)	O13- Co1- O1	81.87(12)
O8- Co1- O1	94.16(17)	O013- Co01- Co03	135.11(12)	O13- Co1- O7	93.44(14)
O10- Co1- O1 w	91.13(18)	O013- Co01- Co04	39.80(12)	O13- Co1- O1	0 73.15(14)
O10- Co1- O1	82.45(15)	O013- Co01- Co07	93.99(12)	N7- Co1- O1	168.23(16)
O10- Co1- O4	94.17(16)	O014- Co01- Co03	92.87(12)	N7- Co1- O7	98.35(17)
O10- Co1- O8	74.29(16)	O014- Co01- Co04	39.84(12)	N7- Co1- O10	93.71(18)
N7- Co1- O1w	94.9(2)	O014- Co01- Co07	135.77(12)	N7- Co1- O13	90.01(16)
N7- Co1- O1	92.71(19)	O014- Co01- O013	79.64(17)	N8- Co1- O1	90.66(15)
N7- Co1- O4	94.4(2)	O016- Co01- Co03	40.07(12)	N8- Co1- O7	96.45(17)

N7- Co1- O8	95.9(2)	O016- Co01- Co04	92.64(12)	N8- Co1- O10	94.79(17)
N7- Co1- O10	168.6(2)	O016- Co01- Co07	135.45(12)	N8- Co1- O13	165.45(16)
O1- Co2- Co7	44.43(12)	O016- Co01- O013	95.21(17)	N8- Co1- N7	99.05(18)
O2- Co2- Co7	90.60(13)	O016- Co01- O014	88.77(16)	O1- Co2- Co7	45.13(11)
O2- Co2- O1	94.34(18)	O018- Co01- Co03	134.54(13)	O2- Co2- Co7	89.53(12)
O4- Co2- Co7	89.06(13)	O018- Co01- Co04	94.08(14)	O2- Co2- O1	93.79(15)
O4- Co2- O1	85.03(18)	O018- Co01- Co07	39.93(14)	O7- Co2- Co7	90.06(11)
O5- Co2- Co7	44.60(12)	O018- Co01- O013	90.34(18)	O7- Co2- O1	85.93(15)
O5- Co2- O1	89.03(17)	O018- Co01- O014	96.01(18)	O7- Co2- O2	179.59(16)
O5- Co2- O2	86.41(18)	O025- Co01- Co03	93.16(14)	O8- Co2- Co7	44.23(10)
O5- Co2- O4	93.74(18)	O025- Co01- Co04	135.49(13)	O8- Co2- O1	89.36(15)
N1- Co2- Co7	127.95(15)	O025- Co01- Co07	40.02(14)	O8- Co2- O2	85.45(15)
N1- Co2- O1	84.15(19)	O025- Co01- O013	95.82(18)	O8- Co2- O7	94.25(15)
N1- Co2- O2	85.0(2)	O025- Co01- O016	95.64(18)	N1- Co2- Co7	128.40(14)
N1- Co2- O4	94.8(2)	O025- Co01- O018	79.95(19)	N1- Co2- O1	83.84(17)
N2- Co2- O2	95.7(2)	O028- Co01- Co03	39.74(12)	N1- Co2- O2	86.40(18)
N2- Co2- O4	84.9(2)	O028- Co01- Co07	92.78(13)	N1- Co2- O7	93.87(18)
N2- Co2- O5	84.13(19)	O028- Co01- O014	95.57(17)	N2- Co2- O2	94.19(18)
N2- Co2- N1	104.2(2)	O028- Co01- O016	79.81(17)	N2- Co2- O7	86.05(17)
O5- Co3- O2	74.57(16)	O028- Co01- O018	94.95(18)	N2- Co2- O8	83.30(17)
O13- Co3- O2	94.30(16)	O028- Co01- O025	89.28(18)	N2- Co2- N1	104.65(19)
O13- Co3- O5	81.45(15)	O014- Co02- O012	91.82(16)	O8 -Co3- O2	72.89(13)
O16- Co3- O5	92.53(17)	O016- Co02- O012	74.12(16)	O16- Co3- O2	93.71(14)
O16- Co3- O13	72.64(16)	O016- Co02- O014	80.75(16)	O16- Co3- O8	81.43(12)
N8- Co3- O2	96.0(2)	O017- Co02- O014	74.10(16)	O19- Co3- O2	160.78(15)
N8- Co3- O5	90.11(19)	O017- Co02- O016	92.08(17)	O19- Co3- O8	91.42(13)
N8- Co3- O16	94.9(2)	N041- Co02- O012	94.54(19)	O19- Co3- O1	6 72.56(13)
N9- Co3- O2	94.3(2)	N041- Co02- O014	90.07(19)	N9- Co3- O2	97.94(16)
N9- Co3- O13	90.1(2)	N041- Co02- O017	96.8(2)	N9- Co3- O8	89.35(15)

N9- Co3- O16	96.3(2)	N048- Co02- O012	97.7(2)	N9- Co3- O19	92.78(16)
N9- Co3- N8	100.7(2)	N048- Co02- O016	92.0(2)	N10- Co3- O2	95.02(16)
O13- Co4- Co7	43.84(13)	N048- Co02- O017	94.4(2)	N10- Co3- N9	101.86(18)
O14- Co4- Co7	90.76(13)	N048- Co02- N041	99.3(2)	N5- Co4- O16	83.53(17)
O14- Co4- O13	94.11(19)	O012- Co03- Co01	89.82(13)	N5- Co4- O17	84.94(17)
O16- Co4- Co7	88.50(14)	O015- Co03- Co01	90.39(16)	N5 -Co4- O19	96.43(17)
O16- Co4- O13	84.83(19)	O016- Co03- Co01	44.83(13)	N6- Co4- Co7	126.84(13)
O17- Co4- Co7	44.61(12)	O016- Co03- O012	85.55(18)	N6- Co4- O16	167.63(17)
O17- Co4- O13	88.44(17)	O016- Co03- O015	94.3(2)	N6- Co4- O17	95.50(18)
O17- Co4- O14	86.14(18)	O028- Co03- Co01	45.18(14)	N6- Co4- O19	85.12(17)
O17- Co4- O16	93.85(19)	O028- Co03- O012	94.18(19)	N6- Co4- O20	83.43(17)
N5- Co4- Co7	127.20(17)	O028- Co03- O015	86.3(2)	N6- Co4- N5	105.35(19)
N5- Co4- O13	83.9(2)	O028- Co03- O016	90.01(19)	O15- Co5- O1	1 73.45(14)
N5- Co4- O14	85.2(2)	N11- Co03- Co01	127.05(18)	O17- Co5- O1	1 93.62(14)
N5- Co4- O16	94.6(2)	N11- Co03- O012	93.1(2)	O17- Co5- O1	5 164.49(1)
N6- Co4- Co7	128.29(17)	N11- Co03- O015	86.4(2)	O20- Co5- O1	1 80.76(12)
N6- Co4- O14	96.6(2)	N11- Co03- O016	82.7(2)	O20- Co5- O1	5 95.46(14)
N6 -Co4- O16	84.5(2)	N033- Co03- Co01	128.49(18)	O20- Co5- O1	7 73.57(14)
N6- Co4- O17	84.8(2)	N033- Co03- O012	86.2(2)	N11- Co5- O1	1 162.38(1)
N6- Co4- N5	104.4(2)	N033- Co03- O015	94.0(2)	N11- Co5- O1	5 91.38(17)
O11- Co5- O7	74.35(16)	N033- Co03- O028	83.9(2)	N11- Co5- O1	7 99.80(18)
O14- Co5- O7	97.59(16)	N033- Co03- N11	104.4(2)	N11- Co5- O2	0 92.09(16)
O14- Co5- O11	167.56(17)	O013- Co04- Co01	45.08(13)	N12- Co5- O1	1 90.27(16)
O17- Co5- O7	83.77(15)	O014- Co04- Co01	44.85(13)	N12- Co5- O1	5 93.15(17)
O17- Co5- O11	95.41(16)	O014- Co04- O013	89.93(18)	N12- Co5- O1	7 95.49(17)
O17- Co5- O14	74.02(16)	O017- Co04- Co01	91.09(14)	N12- Co5- O2	0 165.24(1)
N10- Co5- O7	163.69(19)	O017- Co04- O013	95.10(19)	N12- Co5- N1	1 99.67(19)
N10- Co5- O1	1 91.2(2)	O017- Co04- O014	86.37(18)	O10- Co6- Co	7 89.55(11)
N10- Co5- O1	4 95.3(2)	O021- Co04- Co01	89.36(15)	O11- Co6- Co	7 43.55(11)

N10- Co5- O17	90.18(18)	O021- Co04- O013	84.9(2)	O11- Co6- O1	0 95.11(16)
N11- Co5- O7	90.24(19)	O021- Co04- O014	94.26(19)	O13- Co6- Co	7 44.96(11)
N11- Co5- O1	1 96.0(2)	N2E- Co04 -O014	83.2(2)	O13- Co6- O1	0 85.69(15)
N11- Co5- O1	4 93.4(2)	N2E- Co04- O017	93.5(2)	O13- Co6- O1	1 88.50(15)
N11- Co5- O1	7 165.1(2)	N2E- Co04- O021	86.6(2)	O15- Co6- Co	7 91.78(11)
N11- Co5- N1	0 99.0(2)	N1E -Co04- Co01	128.60(17)	O15- Co6- O1	0 178.43(1)
O7- Co6- Co7	44.01(12)	N1E- Co04- O013	84.1(2)	O15- Co6- O1	1 86.42(15)
O8- Co6- Co7	89.57(14)	N1E- Co04- O021	93.6(2)	O15- Co6- O1	3 94.66(15)
O8- Co6- O7	94.07(19)	N1E- Co04- N2E 1	04.0(2)	N3- Co6- Co7	126.90(13)
O10- Co6- O7	87.95(17)	O018- Co05- O013	80.75(16)	N3- Co6- O10	84.63(17)
O10- Co6- O8	85.52(18)	O020- Co05- O013	91.36(18)	N3- Co6- O11	84.43(17)
O11- Co6- Co	7 90.07(13)	O020- Co05- O018	72.81(18)	N3- Co6- O13	167.44(17)
O11- Co6- O7	85.33(18)	O021- Co05- O013	72.08(17)	N3- Co6- O15	95.23(17)
O11- Co6- O1	0 94.57(17)	O021- Co05- O018	91.64(18)	N4- Co6- Co7	128.49(14)
N3- Co6- Co7	128.90(17)	N1N- Co05- O018	91.4(2)	N4- Co6- O10	93.66(18)
N3- Co6- O7	85.7(2)	N1N- Co05- O020	94.7(3)	N4- Co6- O11	167.99(17)
N3- Co6- O8	85.1(2)	N1N- Co05- O021	99.6(2)	N4- Co6- O13	84.00(17)
N3- Co6- O11	94.7(2)	N044- Co05- O013	91.1(2)	N4- Co6- O15	84.86(17)
N4- Co6- Co7	126.86(16)	N044- Co05- O020	99.5(2)	N4- Co6 N3	104.57(19)
N4- Co6- O8	95.4(2)	N044- Co05- O021	93.6(2)	O1- Co7 Co2	39.77(9)
N4- Co6- O11	85.3(2)	N044- Co05- N1N	97.8(2)	O1- Co7 Co4	135.93(10)
N4- Co6- N3	104.2(2)	O028- Co06- O015	74.88(18)	O1- Co7 Co6	93.06(10)
O1- Co7- Co2	39.46(11)	O028- Co06- O024	92.7(2)	O8- Co7 Co2	39.54(10)
O1- Co7- Co4	135.11(12)	O028- Co06- O025	82.77(17)	O8- Co7 Co4	93.82(10)
O1- Co7- Co6	92.92(12)	N1S- Co06- O015	91.4(5)	O8- Co7 Co6	135.01(10)
O5- Co7- Co2	39.41(11)	N1S- Co06- O024	99.1(5)	O8- Co7 O1	79.32(13)
O5- Co7- Co4	93.63(12)	N1S- Co06- O025	171.4(5)	O11- Co7 O1	95.95(14)
O5- Co7- Co6	135.07(12)	N1S- Co06- O028	91.6(3)	O11- Co7 O8	172.57(14)
O5- Co7- O1	78.87(16)	N1T- Co06- O015	101.0(5)	O13- Co7 O1	90.21(14)

O7- Co7- Co2	133.60(12)	N1T- Co06- O024	90.0(5)	O13- Co7- O8	96.15(14)
O7- Co7- Co4	94.89(12)	N1T Co06 O025	90.2(3)	O13- Co7- O1	1 78.04(13)
O7- Co7- Co6	39.20(11)	O024 Co07 Co01	90.08(15)	O16- Co7- O1	96.63(14)
O7- Co7- O1	94.37(16)	O024 Co07 O018	94.1(2)	O16- Co7- O8	91.61(14)
O10- Co7 O1	90.34(16)	N039 Co07 O020	94.3(3)	O16- Co7- O1	1 94.64(14)
O10- Co7 O5	96.17(16)	N050 Co07 O020	85.9(3)	O16- Co7- O1	3 170.49(1)
O17 Co7- O5	95.72(16)	N050 Co07 O024	94.6(3)	O20- Co7- Co	2 134.65(1)
O17 Co7- O1	0 95.39(16)	N050 Co07 O025	83.6(3)	O20- Co7- Co	4 39.58(10)
Co2 O1- Co1	95.02(16)	Co04- O013- Co01	95.12(18)	O20- Co7- Co	6 93.77(10)
Co7- O1- Co1	93.75(15)	Co05- O013- Co01	94.39(16)	O20- Co7- O1	173.12(14)
Co7- O1- Co2	96.11(17)	Co05- O013- Co04	95.64(18)	O20- Co7- O8	95.24(14)
Co3- O5- Co2	94.96(17)	Co02- O014- Co01	95.29(16)	O20- Co7- O1	1 89.88(14)
Co7- O5- Co2	95.99(17)	Co04- O014- Co01	95.31(18)	O20- Co7- O1	3 94.58(14)
Co7- O5- Co3	94.20(16)	Co04- O014- Co02	95.47(17)	C26- S1- Na1	87.6(2)

Table S4. The Mulliken frontier molecular orbital compositions **1**, **2** and **3**.

Orbital	Energy (in eV)	Co1 (%)	Co2 (%)	Co3 (%)	Co4 (%)	Co5 (%)	Co6 (%)	Co7 (%)	L ¹ (%)	L ² (%)	H ₂ O (%)
1											
H-3	-5.094	0	26	0	27	0	9	0	39	0	0
H-2	-5.007	1	31	1	1	1	30	2	34	0	0
H-1	-4.986	2	20	0	22	0	19	1	34	0	0
H	-4.952	1	10	1	37	2	12	0	36	0	0
L	-2.936	2	2	4	4	2	3	17	64	0	0
L+1	-2.201	9	2	2	3	4	1	22	52	5	1
L+2	-2.123	3	2	7	1	4	4	18	54	8	1
L+3	-1.913	2	1	1	2	6	3	16	22	41	2
2											
										L3 (%)	
H-3	-4.929	1	0	4	42	0	0	12	40	0	-
H-2	-4.92	0	0	8	12	1	0	39	37	0	-
H-1	-4.903	0	0	20	34	1	0	6	37	0	-
H	-4.874	0	1	28	19	1	1	11	37	0	-
L	-2.837	16	3	3	4	4	1	2	62	1	-
L+1	-2.487	1	0	1	1	1	8	3	9	84	-
L+2	-2.166	12	3	1	15	2	7	0	49	5	-
L+3	-1.996	9	3	1	5	2	8	1	27	41	-
3											
										L4 (%)	
H-3	-5.134	1	31	0	0	0	31	0	36	0	-
H-2	-4.989	2	4	53	0	1	4	1	34	0	-
H-1	-4.954	2	30	0	1	1	30	1	34	0	-
H	-4.919	0	27	7	2	1	27	1	36	0	-
L	-2.888	16	3	3	3	3	3	3	65	0	-
L+1	-2.071	23	2	1	1	7	2	7	52	8	-
L+2	-2.026	23	1	3	9	2	2	2	50	8	-
L+3	-1.755	2	1	1	1	3	1	3	17	0	-