

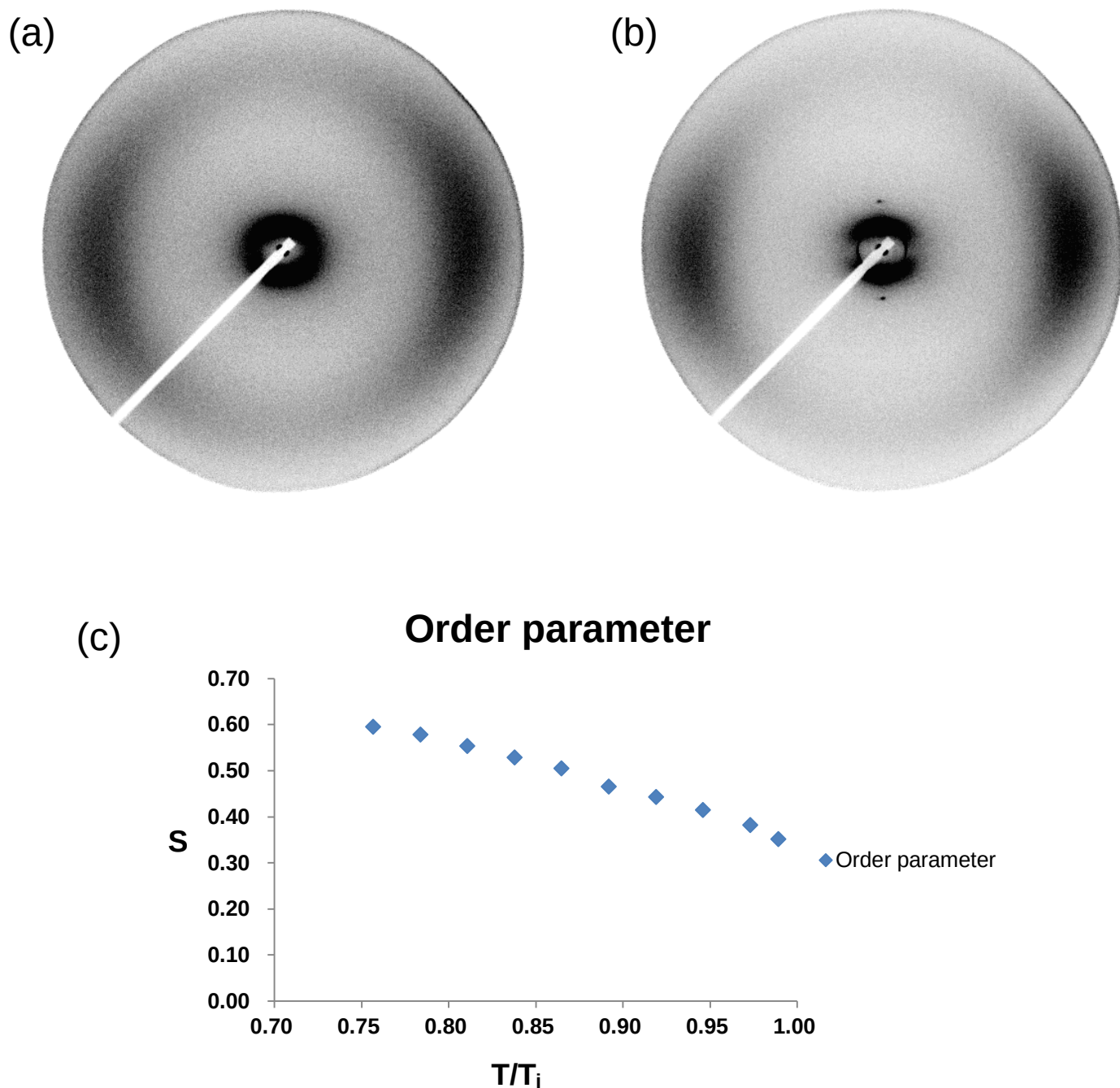


Figure S1. 2D Oriented WAXD patterns at (a) nematic phase (175 °C) and (b) smectic phase (140 °C). © Temperature dependence of order parameters calculated from the WAXD investigation. T_i indicates Isotropic–nematic transition temperature upon cooling process.

Table S1. Initial conformation used for optimization calculations of N(2,3)-F-O12, the resultant molecular shape, and the corresponding activation energies. The definitions used in this table are given in the text.

Initial Conformation (L,M) (R,S) (N,O) (P,Q)	Molecular shape (V-shape or U-shape)	ΔE / kJmol ⁻¹
(60°, 60°) (180°, 180°) (-120°, -120°) (cis, cis)	U	3.09
(60°, 60°) (180°, 180°) (-120°, -120°) (cis, trans)	U	2.34
(60°, 60°) (180°, 180°) (-120°, -120°) (trans, trans)	U	-
(60°, 60°) (180°, 180°) (-60°, -60°) (cis, cis)	U	3.14
(60°, 60°) (180°, 180°) (-60°, -60°) (cis, trans)	U	5.64
(60°, 60°) (180°, 180°) (-60°, -60°) (trans, trans)	U	5.75
(60°, 60°) (180°, 180°) (60°, -120°) (cis, cis)	U	2.49
(60°, 60°) (180°, 180°) (60°, -120°) (cis, trans)	U	1.81
(60°, 60°) (180°, 180°) (60°, -120°) (trans, cis)	U	-
(60°, 60°) (180°, 180°) (60°, -120°) (trans, trans)	U	1.95
(60°, 60°) (180°, 180°) (60°, 60°) (cis, cis)	U	0.00
(60°, 60°) (180°, 180°) (60°, 60°) (cis, trans)	U	2.57
(60°, 60°) (180°, 180°) (60°, 60°) (trans, trans)	U	4.01
(60°, 60°) (0°, 180°) (-120°, -120°) (cis, cis)	U	4.39
(60°, 60°) (0°, 180°) (-120°, -120°) (cis, trans)	U	3.00
(60°, 60°) (0°, 180°) (-120°, -120°) (trans, cis)	U	2.29
(60°, 60°) (0°, 180°) (-120°, -120°) (trans, trans)	U	2.45
(60°, 60°) (0°, 180°) (-120°, 60°) (cis, cis)	U	4.03
(60°, 60°) (0°, 180°) (-120°, 60°) (cis, trans)	U	6.82
(60°, 60°) (0°, 180°) (-120°, 60°) (trans, cis)	U	3.25

Initial Conformation (L,M) (R,S) (N,O) (P,Q)	Molecular shape (V-shape or U-shape)	ΔE / kJmol ⁻¹
(60°, 60°) (0°, 180°) (-120°, 60°) (trans, trans)	U	3.19
(60°, 60°) (0°, 180°) (-60°, -60°) (cis, cis)	U	10.81
(60°, 60°) (0°, 180°) (-60°, -60°) (cis, trans)	U	7.88
(60°, 60°) (0°, 180°) (-60°, -60°) (trans, cis)	U	5.89
(60°, 60°) (0°, 180°) (-60°, -60°) (trans, trans)	U	6.19
(60°, 60°) (0°, 180°) (60°, -120°) (cis, cis)	U	3.56
(60°, 60°) (0°, 180°) (60°, -120°) (cis, trans)	U	2.73
(60°, 60°) (0°, 180°) (60°, -120°) (trans, cis)	U	5.97
(60°, 60°) (0°, 180°) (60°, -120°) (trans, trans)	U	3.16
(60°, 60°) (0°, 180°) (60°, 60°) (cis, cis)	U	1.30
(60°, 60°) (0°, 180°) (60°, 60°) (cis, trans)	U	3.54
(60°, 60°) (0°, 180°) (60°, 60°) (trans, cis)	U	3.61
(60°, 60°) (0°, 180°) (60°, 60°) (trans, trans)	U	-
(60°, 60°) (0°, 0°) (-120°, -120°) (cis, cis)	U	2.42
(60°, 60°) (0°, 0°) (-120°, -120°) (cis, trans)	U	3.16
(60°, 60°) (0°, 0°) (-120°, -120°) (trans, trans)	U	3.04
(60°, 60°) (0°, 0°) (-60°, -60°) (cis, cis)	U	4.86
(60°, 60°) (0°, 0°) (-60°, -60°) (cis, trans)	U	6.05
(60°, 60°) (0°, 0°) (-60°, -60°) (trans, trans)	U	9.67
(60°, 60°) (0°, 0°) (60°, -120°) (cis, cis)	U	7.01

Initial Conformation (L,M) (R,S) (N,O) (P,Q)	Molecular shape (V-shape or U-shape)	ΔE / kJmol ⁻¹
(60°, 60°) (0°, 0°) (60°, -120°) (cis, trans)	U	3.54
(60°, 60°) (0°, 0°) (60°, -120°) (trans, cis)	U	7.89
(60°, 60°) (0°, 0°) (60°, -120°) (trans, trans)	U	4.71
(60°, 60°) (0°, 0°) (60°, 60°) (cis, cis)	U	2.84
(60°, 60°) (0°, 0°) (60°, 60°) (cis, trans)	U	4.63
(60°, 60°) (0°, 0°) (60°, 60°) (trans, trans)	U	-
(60°, -60°) (180°, 180°) (-60°, -60°) (cis, cis)	U	4.52
(60°, -60°) (180°, 180°) (-60°, -60°) (cis, trans)	U	3.49
(60°, -60°) (180°, 180°) (-60°, -60°) (trans, cis)	U	2.81
(60°, -60°) (0°, 180°) (-60°, -60°) (cis, cis)	U	4.12
(60°, -60°) (180°, 180°) (-60°, 120°) (cis, cis)	U	4.64
(60°, -60°) (180°, 180°) (-60°, 120°) (cis, trans)	U	6.00
(60°, -60°) (180°, 180°) (-60°, 120°) (trans, cis)	U	5.95
(60°, -60°) (180°, 180°) (-60°, 120°) (trans, trans)	U	6.13
(60°, -60°) (180°, 180°) (120°, -60°) (cis, cis)	U	1.35
(60°, -60°) (180°, 180°) (120°, -60°) (cis, cis)	U	1.62
(60°, -60°) (180°, 180°) (120°, -60°) (trans, cis)	U	3.69
(60°, -60°) (180°, 180°) (120°, -60°) (trans, trans)	U	1.52
(60°, -60°) (180°, 180°) (120°, 120°) (cis, cis)	U	3.67
(60°, -60°) (180°, 180°) (120°, 120°) (cis, trans)	U	2.22

Initial Conformation (L,M) (R,S) (N,O) (P,Q)	Molecular shape (V-shape or U-shape)	ΔE / kJmol ⁻¹
(60°, -60°) (180°, 180°) (120°, 120°) (trans, cis)	U	2.58
(60°, -60°) (180°, 180°) (120°, 120°) (trans, trans)	U	1.97
(60°, -60°) (180°, 0°) (-60°, -60°) (cis, cis)	U	4.65
(60°, -60°) (180°, 0°) (-60°, -60°) (cis, trans)	U	5.32
(60°, -60°) (180°, 0°) (-60°, -60°) (trans, cis)	U	3.86
(60°, -60°) (180°, 0°) (-60°, -60°) (trans, trans)	U	4.62
(60°, -60°) (180°, 0°) (-60°, 120°) (cis, cis)	U	5.62
(60°, -60°) (180°, 0°) (-60°, 120°) (cis, trans)	U	6.37
(60°, -60°) (180°, 0°) (-60°, 120°) (trans, cis)	U	6.73
(60°, -60°) (180°, 0°) (-60°, 120°) (trans, trans)	U	6.31
(60°, -60°) (180°, 0°) (120°, -60°) (cis, cis)	U	1.53
(60°, -60°) (180°, 0°) (120°, -60°) (cis, trans)	U	2.40
(60°, -60°) (180°, 0°) (120°, -60°) (trans, cis)	U	2.33
(60°, -60°) (180°, 0°) (120°, -60°) (trans, trans)	U	2.31
(60°, -60°) (180°, 0°) (120°, 120°) (cis, cis)	U	5.00
(60°, -60°) (180°, 0°) (120°, 120°) (cis, trans)	U	3.24
(60°, -60°) (180°, 0°) (120°, 120°) (trans, cis)	U	3.96
(60°, -60°) (180°, 0°) (120°, 120°) (trans, trans)	U	2.88
(60°, -60°) (0°, 180°) (-60°, -60°) (cis, cis)	U	5.63
(60°, -60°) (0°, 180°) (-60°, -60°) (cis, trans)	U	3.97

Initial Conformation (L,M) (R,S) (N,O) (P,Q)	Molecular shape (V-shape or U-shape)	ΔE / kJmol ⁻¹
(60°, -60°) (0°, 180°) (-60°, -60°) (trans, cis)	U	10.84
(60°, -60°) (0°, 180°) (-60°, -60°) (trans, trans)	U	9.05
(60°, -60°) (0°, 180°) (-60°, 120°) (cis, cis)	U	1.53
(60°, -60°) (0°, 180°) (-60°, 120°) (cis, trans)	U	2.37
(60°, -60°) (0°, 180°) (-60°, 120°) (trans, cis)	U	2.41
(60°, -60°) (0°, 180°) (-60°, 120°) (trans, trans)	U	7.07
(60°, -60°) (0°, 180°) (120°, -60°) (cis, cis)	U	2.21
(60°, -60°) (0°, 180°) (120°, -60°) (cis, trans)	U	4.72
(60°, -60°) (0°, 180°) (120°, -60°) (trans, cis)	U	1.87
(60°, -60°) (0°, 180°) (120°, -60°) (trans, trans)	U	1.70
(60°, -60°) (0°, 180°) (120°, 120°) (cis, cis)	U	1.54
(60°, -60°) (0°, 180°) (120°, 120°) (cis, trans)	U	2.51
(60°, -60°) (0°, 180°) (120°, 120°) (trans, cis)	U	7.31
(60°, -60°) (0°, 180°) (120°, 120°) (trans, trans)	U	2.83
(60°, -60°) (0°, 0°) (-60°, -60°) (cis, cis)	U	5.79
(60°, -60°) (0°, 0°) (-60°, -60°) (cis, trans)	U	4.69
(60°, -60°) (0°, 0°) (-60°, -60°) (trans, cis)	U	9.60
(60°, -60°) (0°, 0°) (-60°, -60°) (trans, trans)	U	8.97
(60°, -60°) (0°, 0°) (-60°, 120°) (cis, cis)	U	5.95
(60°, -60°) (0°, 0°) (-60°, 120°) (cis, trans)	U	8.17

Initial Conformation (L,M) (R,S) (N,O) (P,Q)	Molecular shape (V-shape or U-shape)	ΔE / kJmol ⁻¹
(60°, -60°) (0°, 0°) (-60°, 120°) (trans, cis)	U	3.68
(60°, -60°) (0°, 0°) (-60°, 120°) (trans, trans)	U	-
(60°, -60°) (0°, 0°) (120°, -60°) (cis, cis)	U	2.83
(60°, -60°) (0°, 0°) (120°, -60°) (cis, trans)	U	5.43
(60°, -60°) (0°, 0°) (120°, -60°) (trans, cis)	U	3.42
(60°, -60°) (0°, 0°) (120°, -60°) (trans, trans)	U	3.13
(60°, -60°) (0°, 0°) (120°, 120°) (cis, cis)	U	5.46
(60°, -60°) (0°, 0°) (120°, 120°) (cis, trans)	U	4.13
(60°, -60°) (0°, 0°) (120°, 120°) (trans, cis)	U	4.53
(60°, -60°) (0°, 0°) (120°, 120°) (trans, trans)	U	3.70